RAMAN EFFEKT BEI FLACHEN MAKROMOLEKÜLEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG EINER PAARKORRELATION ZWISCHEN π-ELEKTRONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Boris Schapiro

aus Moskau

1979

RAMAN EFFEKT BEI FLACHEN MAKROMOLEKÜLEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG EINER PAARKORRELATION ZWISCHEN π-ELEKTRONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Boris Schapiro

aus Moskau

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	15. Februar 1979
Dekan:	Prof. Dr. H. Mauder
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Wahl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Mitter
3. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Koppe

Dem Gedächtnis meines Vaters

Inhaltsverzeichnis

§ 1	Einleitung	5
§ 2	Die Störungstheorie für den Ramaneffekt	9
§ 3	Bogoliubovtransformation für die Wechselwirkungs-operatoren	16
§ 4	Verschiebung des Grundzustandes im Vibronen-(Phononen-)Spektrum	20
§ 5	Matrixelemente	28
§ 6	Kohärenzfaktoren	36
§ 7	Formeln für Tensoren und Streuquerschnitte	41
§ 8	Quasiklassische Abschätzung der Übergangsmatrix-elemente	46
§ 9	Symmetrierelationen und Asymptotik für die elektronische Streuung	49
§ 10	Rayleigh-Streuung	53
§ 11	Streuung bei niedrigen Frequenzen	56
§ 12	Nichtresonante Streuung im mittleren Frequenzbereich	60
§ 13	Streuung bei hohen Frequenzen	62
§ 14	Resonanzstreuung	66
§ 15	Diskussion	69
ANHANG		72
	Appendix A: Hamiltonoperator der Elektron-Ionen-wechselwirkung und adiabatische Näherung	73
	Appendix B: Abriß einer einheitlichen quanten-mechanischen Streu- und Bindungstheorie	83
Literatur		96
Danksagung		99

§ 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist der Versuch, Konsequenzen aus der Annahme abzuleiten, daß bei gewissen ebenen Makromolekülen das elektronische Spektrum durch eine $\pi - \pi$ -Elektronenkorrelation ähnlich der Paarbildung im Fall der Supraleitung erklärt werden kann. Für diese Annahme gibt es eine ganze Reihe experimenteller Hinweise, es existieren jedoch noch keine ausführlichen Modellrechnungen, die sie bestätigen könnten. Da die Entwicklung von Modellen in diesem Bereich ein schwieriges Problem darstellt, das langwierige Grundlagenuntersuchungen voraussetzt, scheint es uns in dieser Situation zweckmäßig zu sein, zuerst in phänomenologischer Weise, aber mit Hilfe quantenmechanischer Methoden die Folgen auszuarbeiten die eine solche Annahme für die experimentelle Untersuchung dieser Moleküle haben kann, um sicher zu gehen, daß charakteristische "gaps" in ihrem Termschema tatsächlich auf Paarkorrelation zurückgeführt werden können. Selbstverständlich wird ein solches Vorgehen mangels detaillierter Modellvorstellungen mehr oder weniger nur qualitative Aussagen liefern, doch bringen auch solche schon wesentlich vertiefte Einsichten von experimenteller Relevanz. Insbesondere bietet sich die Behandlung der Ramanstreuung an, denn dort liegen die klarsten und eindeutigsten Ergebnisse vor.

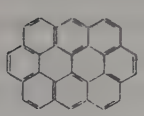
Zunächst sind es die experimentellen Ergebnisse bei aromatischen Kohlenwasserstoffen /1,2,3,6/, die eine $\pi - \pi$ -Elektronenkorrelation in den Molekülen nahelegen. Sie werden gestützt durch die Berücksichtigung eines solchen Effekts bei der Behandlung der Magnetisierung und Polarisierung flacher Makromoleküle in Arbeit /4/ mit der Methode der Dichtematrix. Mit Hilfe einer quasiklassischen Betrachtung bei der Berechnung diskreter Molekülspektren läßt sich feststellen /5/, daß die Energieniveaus ungefähr äquidistant ausfallen müßten. Das ist auch tatsächlich der Fall, nur wird diese Regel durchbrochen /1,6/, z.B. bei Ovalen $C_{32}\,H_{14}$. Hier ist der Abstand zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand $\omega_{01} \approx 21000\ cm^{-1}$ +), der Abstand zwischen erstem und zweitem

---

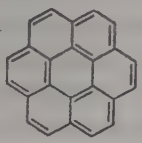
+) $1\ cm^{-1} = 1{,}24 \cdot 10^{-4}\ eV \approx 2 \cdot 10^{-16}$ erg.

$1\ eV = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg.

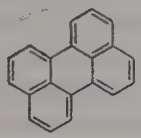
Niveau aber nur $\omega_{12} \approx 5000\ cm^{-1}$. Für Coronen $C_{24}H_{12}$ sind die entsprechenden Werte $\omega_{01} \approx 22500\ cm^{-1}$ und $\omega_{12} \approx 5500\ cm^{-1}$. Die höheren Differenzen $\omega_{n,n+1}$ sind dann wieder nahezu äquidistant. Aus diesem Grund ist der Vergleich mit der Situation beim Coulombspektrum, bei dem die unterste Differenz ebenfalls einen großen Abstand hat, nicht erlaubt. Auffällig ist, daß eine Lücke im elektronischen Spektrum nur bei denjenigen flachen Makromolekülen auftritt, bei denen die π-Elektronen geradzahlig vorkommen. Bei Kohlenwasserstoffen mit ungerader π-Elektronenzahl wurde eine Lücke im Spektrum nicht beobachtet.



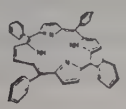
Ovalen, $C_{32}H_{14}$



Coronen, $C_{24}H_{12}$



Perylen, $C_{20}H_{12}$



Tetraphenylporphyrin, $C_{20}H_{14}N_4 \cdot (C_6H_5)_4$

Dieses Phänomen läßt sich weiter einkreisen, indem man die entsprechenden Moleküle einfach und doppelt ionisiert /2/. So erhält man beim einfach ionisierten Coronen $C_{24}H_{12}^{-}$ die Differenzen $\omega_{01} \approx 8000\ cm^{-1}$ und $\omega_{12} \approx 10000\ cm^{-1}$, beim ionisierten Perylen $C_{20}H_{12}^{-}$, das im nichtionisierten Zustand die Werte $\omega_{01} \approx 22000\ cm^{-1}$ bzw. $\omega_{12} \approx 8000\ cm^{-1}$ aufweist, die Differenzen $\omega_{01} \approx 10000$ und $\omega_{12} \approx 8000\ cm^{-1}$. Man kann hier durch zweifache Ionisierung die Gegenprobe antreten: Bei $C_{20}H_{12}^{--}$ ist mit $\omega_{01} \approx 22000\ cm^{-1}$ und $\omega_{12} \approx 8000\ cm^{-1}$ die Lücke zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand wieder da. Das ist schon

ein recht starker Hinweis darauf, daß die Lücke zwischen den beiden untersten Zuständen etwas mit einer Elektronenpaarung zu tun haben könnte. In supraleitenden Metallen ist die Zahl der Elektronenpaare immer sehr groß, man wird also den Einfluß eines zusätzlichen ungepaarten Elektrons praktisch nicht spüren. Dagegen ist bei Molekülen mit einer Paarkorrelation im endlichen Fermisystem das Spektrum sicher stark von der Elektronenzahl abhängig. Eine analoge Situation hat man ja auch in der Kernphysik, wo die g-g-Kerne und die u-g-Kerne charakteristische Unterschiede zeigen /7,21/.

Über den Mechanismus, der zur Paarkorrelation führt, kann man Vermutungen anstellen. Eine effektive Anziehung zwischen elektronischen Untersystemen in Molekülen ist sicher möglich. Nach /4/ ist z.B. anzunehmen, daß π - σ - π -Übergänge dafür zuständig sind. Sie wurden in der Arbeit /4/ in völliger Analogie zum Elektronenmechanismus der Supraleitung /8/ betrachtet. Im Prinzip kann eine schwache Attraktivität in den π -Hauptgruppen auch über die Wechselwirkung mit π -Elektronen der Phenylgruppen, wie etwa beim Tetraphenylporphyrin $C_{20}\,H_{14}\,N_4 \cdot (C_6\,H_5)_4$ zustande kommen. In der Tat wird eine effektive Anziehung im Hauptsystem der π -Elektronen aufgrund virtueller π - π -Übergänge zwischen Haupt- und Phenylgruppen auch gefunden /3/. Doch kann dieser Mechanismus die Lücke bei Kohlenwasserstoffen keinesfalls erklären, da diese keine Phenylgruppen besitzen. Die Lücke ist jedoch gerade bei diesen stark ausgeprägt.

Man kann sich natürlich die Frage stellen, ob nicht gegebenenfalls auch ein exzitonischer Anziehungsmechanismus /4/ eine Rolle spielt.

Die Existenz virtueller σ - π -Übergänge im Zusammenhang mit der effektiven π - π -Anziehung ist experimentell bestätigt /9/. Aber in vielen Kohlenwasserstoffen (z.B. in Benzol $C_6\,H_6$, am Cyclopolyene $C_{10}\,H_{10}$ und $C_{18}\,H_{18}$) mit gerader π -Elektronenzahl führt die σ - π -Wechselwirkung offensichtlich zu keiner Lücke im Spektrum /1,6,10/. Im Gegenteil, die Cyclopolyene $C_{2n}\,H_{2n}$ haben sehr niedrig liegende Anregungsniveaus $\omega_{o1} \approx 4000 - 8000\ cm^{-1}$ /10/. Man bringt diese Tatsache in Verbindung mit der Möglichkeit einer Kollektivbewegung der π -Elektronen /10,12/ in Form von Wignerschen Ketten, die sich im quasieindimensionalen Molekülskelett ausbilden können /11/. Denn alle Cyclopolyene haben eine unverzweigte Molekülstruktur dieser Art. Die Modellrechnungen /10/ stehen in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Übergangsfrequenzen /12,13/.

Demnach hätten wir es also mit mindestens zwei konkurrierenden Kollektivbewegungen der Elektronen zu tun: Einerseits mit einer auf der Coulombwechselwirkung beruhenden Bewegung der Wignerschen Ketten und andererseits mit einer effektiven Attraktivität, die zu Paarkorrelationen in der Art der Supraleitung führen würde. Nach den hervorragenden Arbeiten von Iohansen /10,12,14/ ist anzunehmen, daß im Falle unverzweigter Molekülstrukturen der Wigner-Iohansen-Mechanismus /10,11/ den dominierenden Effekt darstellt, während im Falle verzweigter Strukturen ein effektiver Anziehungsmechanismus zur Geltung kommt. Die kollektive Bewegung der π-Elektronen wird dabei sicher sehr stark von der speziellen Gestalt des Moleküls abhängen. Dies fordert an sich zwingend die Entwicklung eines adäquaten mikroskopischen Molekülmodells, doch bleibt das nach der eingangs formulierten Konzeption außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, d.h. wir untersuchen hier noch nicht die Mechanismen möglicher Anziehung zwischen den π-Elektronen, sondern nehmen zunächst nur an, daß sie für Stoffe, wie Ovalen, Coronen, Perylen usw., wesentlich sein können und zu Paarkorrelation in der Art der Supraleitung führen. Auf dieser Grundlage entwickeln wir eine phänomenologische Beschreibung, in der die Lücke die Rolle eines Parameters der Theorie spielt, der aus dem Experiment bestimmt wird. Wir hoffen, auf diese Weise detaillierte Informationen über das Kollektivverhalten der Elektronen und damit auch indirekt über den Anziehungsmechanismus zu erhalten.

Es gibt heutzutage sehr verfeinerte experimentelle Methoden zur Untersuchung der Molekülspektren, wie etwa schwache Lichtabsorption in sehr dicken Flüssigkeitsschichten /14/, Methoden der elektronischen Schwellenanregung /15/, allgemeine Methoden des Energieübertrags durch Elektronenstoß /16/, ESCA /13/, Massenspektrometrie mit Photoionisation /17/ und vieles mehr. Die wichtigste Methode ist jedoch nach wie vor die Ramanstreuung (Kombinationsstreuung des Lichts) /18,19/. Aus diesem Grund liegt es auf der Hand, zunächst den Einfluß der Paarkorrelation bei den π-Elektronen der Moleküle auf die Kombinationsstreuung zu untersuchen.

§ 2 Die Störungstheorie für den Ramaneffekt

Der Gesamthamiltonoperator eines Molekülproblems läßt sich in der adiabatischen Näherung zerlegen in eine Schrödingergleichung für das Elektronenproblem, in dem die Kernkoordinaten nur als Parameter enthalten sind, und in ein Schrödingerproblem für die Kerne (siehe Appendix A). Es sei etwa

$$\hat{H}_{oo} = \hat{H}_e + \hat{H}_\phi \tag{1.a}$$

mit

$$\hat{H}_e = \sum_\lambda \xi_\lambda a_\lambda^+ a_\lambda \qquad \text{und} \qquad \hat{H}_\phi = \sum_q \hbar\omega_q \left[b_q^+ b_q + \tfrac{1}{2} \right]$$

der Hamiltonoperator eines ungekoppelten Elektron-Vibronen-Systems [+]. Unserer Konzeption entsprechend nehmen wir an, daß es eine effektive Wechselwirkung gibt, die zu einer Elektronpaarbildung führt und durch einen Hamiltonoperator der Art

$$\hat{H}_{pa} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda \tag{1.b}$$

beschrieben werden kann. Hier sind die α_λ^+, α_λ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Quasiteilchenanregungen. Wir können das Gesamtsystem analog zu (1.a) als freies System schreiben in der Form

$$\hat{H}_o = \hat{H}_{pa} + \hat{H}_\phi = \hat{H}_{oo} + \hat{H}_{ee} \tag{1.c}$$

wo $\hat{H}_{ee}$ definiert ist als

$$\sum_\lambda \varepsilon_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda - \sum_\lambda \xi_\lambda a_\lambda^+ a_\lambda = \hat{H}_{ee}$$

Der Zusammenhang zwischen den Operatoren a_λ, a_λ^+ und den α_λ, α_λ^+ sei durch eine Bogolubovtransformation /20,21,22/ gegeben

$$a_\lambda^+ = u_\lambda \alpha_\lambda^+ - v_\lambda \alpha_{-\lambda} \; ; \qquad a_\lambda = u_\lambda \alpha_\lambda + v_\lambda \alpha_{-\lambda}^+ \; ; \tag{2}$$

[+] Die Molekülschwingungen bezeichnen wir als Vibronen.

wo

$$u_\lambda = u_{-\lambda} \,, \quad v_\lambda = -v_{-\lambda} \,, \quad u_\lambda^2 + v_\lambda^2 = 1 \,. \tag{3}$$

Paarzustände sind charakterisiert in konventioneller Weise durch Zusammenfassung entgegengesetzter Quantenzahlen λ und $-\lambda$ (z.B. bei der Drehmomentprojektion auf die z-Achse durch m und -m). Die Eigenzustände $|\Psi_m^\nu\rangle$ von $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 |\Psi_m^\nu\rangle = (\varepsilon_m + \hbar\omega_\nu)|\Psi_m^\nu\rangle$$

sind Produkte aus Elektronen- und Oszillatorfunktionen

$$|\Psi_m^\nu\rangle = |\Psi_m(x,q)\prod_a \phi_m^\nu(q_a)\rangle \tag{4}$$

Dabei sind die q_a die Normalkoordinaten und a Nummern der Kernschwingungen; x ist die Gesamtheit der Elektronenvariablen. Hier wollen wir aber annehmen, daß die $\Psi_m(x, q)$ im wesentlichen von den q_a unabhängig sind, d.h. wir nehmen nur eine statische Näherung an.

Die Greenfunktion für die zeitabhängige Schrödingergleichung mit dem freien Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ ist

$$G_t(x,x';t,t') = i\,\Theta(t-t')\sum_{m,\nu} |\Psi_m^\nu\rangle\langle\Psi_m^\nu| e^{-i(\varepsilon_m+\hbar\omega_\nu)(t-t')} \tag{5}$$

Das System befinde sich in einem äußeren elektromagnetischen Feld /23/

$$\vec{E}(x,t) = \frac{1}{2}\left\{\vec{\mathcal{E}}(x)\, e^{-i\omega t} + \vec{\mathcal{E}}^*(x)\, e^{i\omega t}\right\} \tag{6}$$

und die Wechselwirkung sei gegeben durch eine Dipolnäherung

$$V(x,t) = -\vec{d}\vec{E}(x,t) = -\frac{1}{2}\vec{\mathcal{E}}\vec{d}\, e^{-i\omega t} - \frac{1}{2}\vec{\mathcal{E}}^*\vec{d}\, e^{i\omega t} =$$

$$= V(x)\, e^{-i\omega t} + V^+(x)\, e^{i\omega t} \,, \tag{7}$$

wo $V(x) = -\frac{1}{2}\vec{\mathcal{E}}\vec{d}$

mit $\vec{d}$ als Operator des Dipolmoments und $\vec{\mathcal{E}}$ als Amplitude des elektrischen Feldes. In Operatorschreibweise ist der Wechselwirkungsterm zwischen Elektronen und Photonen gegeben durch

$$V(x) = \sum_{\lambda,\lambda',p} V_{\lambda\lambda'}\, a^+_\lambda a_{\lambda'} (\gamma_{-p} + \gamma^+_p)\, \delta_{\lambda-\lambda' \pm p,\,0} \tag{8}$$

Eine Elektron-Vibron-Wechselwirkung betrachten wir in erster Ordnung nach den Kernauslenkungen und in harmonischer Näherung mit dem effektiven Hamiltonoperator analog zu /24,25/

$$\hat{H}_{eff} = \sum_a (\vec{\nabla}_{q_a} \hat{H}_o)\cdot \vec{q}_a \,. \tag{9}$$

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{a,\lambda,\lambda'} h^a_{m_\lambda,\mu_\lambda;\, m_{\lambda'},\mu_{\lambda'}}\, a^+_\lambda a_{\lambda'} (b_{-q_a} + b^+_{q_a})\, \delta_{\lambda-\lambda',\,q_a} \tag{10}$$

mit den Matrixelementen

$$h^a_{m_\lambda \mu_\lambda;\, m_{\lambda'}\mu_{\lambda'}} = h^a_{\lambda\lambda'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \Psi^{*}_{m_{\lambda'}}{}^{\mu_{\lambda'}}(x, q_a)\, \nabla_{q_a} H_o\, \Psi^{\mu_\lambda}_{m_\lambda}(x, q_a)\, dx \,. \tag{11}$$

Dabei sind m die elektronischen und μ die vibronischen Quantenzahlen.

Zur Beschreibung des Ramaneffektes benötigen wir die Wellenfunktion bis zur 3. störungstheoretischen Ordnung. Dabei beschränken wir uns für die Wechselwirkung mit den Vibronen auf die 1. Ordung Störungstheorie und für die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld auf die 2. Ordnung:

$$|\Psi_F(x,t)\rangle = |\Psi^{\mu}_m(x,t)\rangle + G_t \hat{V}|\Psi^{\mu}_m\rangle + G_t \hat{H}_{eff}|\Psi^{\mu}_m\rangle + \tag{12}$$

$$+ G_t \hat{V} G_t \hat{V}|\Psi^{\mu}_m\rangle + G_t \hat{V} G_t \hat{H}_{eff}|\Psi^{\mu}_m\rangle + G_t \hat{H}_{eff} G_t \hat{V}|\Psi^{\mu}_m\rangle +$$

$$+ G_t \hat{V} G_t \hat{V} G_t \hat{H}_{eff}|\Psi^{\mu}_m\rangle + G_t \hat{V} G_t \hat{H}_{eff} G_t \hat{V}|\Psi^{\mu}_m\rangle + G_t \hat{H}_{eff} G_t \hat{V} G_t \hat{V}|\Psi^{\mu}_m\rangle$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das System im Zustand $|\Psi_n^{\nu}\rangle$ zu finden, wenn es sich ursprünglich im Zustand $|\Psi_m^{\mu}\rangle$ befand, ist definiert durch

$$f(t) = \langle \Psi_n^{\nu} | \Psi_F \rangle . \tag{13}$$

Interessiert man sich für die Lichtdispersion, so genügen die Anteile

$$f(t) = f^{\overline{II}} + f_1^{\overline{III}} + f_2^{\overline{III}} + f_3^{\overline{III}} \tag{14}$$

mit

$$f^{\overline{II}} = \langle \Psi_n^{\nu} | G_t \hat{V} G_t \hat{V} | \Psi_m^{\mu} \rangle , \tag{14.a}$$

$$f_1^{\overline{III}} = \langle \Psi_n^{\nu} | G_t \hat{V} G_t \hat{V} G_t H_{eff} | \Psi_m^{\mu} \rangle , \tag{14.b}$$

$$f_2^{\overline{III}} = \langle \Psi_n^{\nu} | G_t \hat{V} G_t \hat{H}_{eff} G \hat{V} | \Psi_m^{\mu} \rangle , \tag{14.c}$$

$$f_3^{\overline{III}} = \langle \Psi_n^{\nu} | G_t \hat{H}_{eff} G_t \hat{V} G_t \hat{V} | \Psi_m^{\mu} \rangle . \tag{14.d}$$

In (12) haben wir Ein- und Zweiquantenprozesse für Absorption und Emission weggelassen, da uns nur die Lichtdispersion interessiert.

Als Beispiel berechnen wir $f_1^{\overline{III}}$ und lassen dabei für die Lichtquanten nur Absorption mit anschließender Emission oder umgekehrt Emission mit nachfolgender Absorption zu. Dann ist mit

$$\begin{aligned} V(x',t') &= V(x')\left(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}\right), \\ V(x'',t'') &= V(x'')\left(e^{i\omega' t''} + e^{-i\omega' t''}\right) \end{aligned} \tag{15}$$

die Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$f_1^{\overline{III}}(t) = \langle \Psi_n^{\nu}(t) | G_t \hat{V}^{emiss}_{(x')} G_t \hat{V}^{adsorb}_{(x'')} G_t \hat{H}_{eff} e^{i\omega t' - i\omega' t''} | \Psi_m^{\curvearrowright}(t''') \rangle + \quad (15.a)$$

$$+ \langle \Psi_n^{\nu}(t) | G_t \hat{V}^{emiss}_{(x')} G_t \hat{V}^{adsorb}_{(x'')} G_t \hat{H}_{eff} e^{i\omega' t'' - i\omega t'} | \Psi_m^{\curvearrowright}(t''') \rangle .$$

An dieser Stelle ist es zweckmäßig, mit ω' stets die Frequenz der emittierten Welle und mit ω die Frequenz der absorbierten Welle zu bezeichnen. Das bedeutet Austausch der Bezeichnungen in der ersten Zeile von (15.a). Wir spalten auf

$$f(t) = f^{+}(t) + f^{-}(t) \quad (16)$$

mit

$$f_1^{+\overline{III}}(t) = \langle \Psi_n^{\nu}(t) | G(t,t') e^{-i\omega t'} \hat{V}^{adsorb}_{(x')} G(t',t'') e^{i\omega' t''} \hat{V}^{emiss}_{(x'')} G(t'',t''') H_{eff}(x''') | \Psi_m^{\curvearrowright}(t''') \rangle, \quad (16.a)$$

$$f_1^{-\overline{III}}(t) = \langle \Psi_n^{\nu}(t) | G(t,t') e^{i\omega' t'} \hat{V}^{emiss}_{(x')} G(t',t'') e^{-i\omega t''} \hat{V}^{absorb}_{(x'')} G(t'',t''') H_{eff}(x''') | \Psi_m^{\curvearrowright}(t''') \rangle, \quad (16.b)$$

wobei

$$|\Psi_n^{\nu}(x,t)\rangle = e^{-i(\varepsilon_n + \hbar\omega_\nu)t} |\Psi_n^{\nu}(x)\rangle, \quad |\Psi_m^{\curvearrowright}(x,t)\rangle = e^{-i(\varepsilon_m + \hbar\omega_\curvearrowright)t} |\Psi_m^{\curvearrowright}(x)\rangle. \quad (17)$$

Offensichtlich entsteht f^{-} aus f^{+} durch Übergang von $\omega' \to -\omega$ und $\omega \to -\omega'$. Benutzt man (5) für die Darstellung der Greenfunktion, so kann man die Zeitabhängigkeit abspalten. Es ist

$$f_1^{-\overline{III}}(t) = -i \sum_{r,\rho,s,\overline{\nu},\sigma} \int dt' dt'' dt''' \, \Theta(t-t')\Theta(t'-t'')\Theta(t''-t''') \cdot e^{i(\varepsilon_n + \hbar\omega_\nu)t} \quad (18)$$

$$\cdot \langle \Psi_n^{\nu} | \Psi_r^{\rho} \rangle \langle \Psi_r^{\rho} | e^{-i(\varepsilon_r + \hbar\omega_\rho)(t-t') + i\hbar\omega' t'} \hat{V}(x') | \Psi_p^{\overline{\nu}} \rangle \langle \Psi_p^{\overline{\nu}} | e^{-i(\varepsilon_p + \hbar\omega_{\overline{\nu}})(t'-t'') - i\omega t''}$$

$$\cdot \hat{V}(x'') | \Psi_s^{\sigma} \rangle \langle \Psi_s^{\sigma} | e^{-i(\varepsilon_s + \hbar\omega_\sigma)(t''-t''')} H_{eff}(x''') | \Psi_m^{\curvearrowright} \rangle e^{-i(\varepsilon_m + \hbar\omega_\curvearrowright)} .$$

Benutzt man für die Stufenfunktion die Darstellung

$$\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{e^{ik\tau}\,dk}{k - i\delta} \tag{19}$$

so kann man die Zeitintegration ausführen. Treffen wir die recht einschneidende Orthogonalitätsannahme (die hier zwar noch nicht notwendig ist, aber die Formeln stark vereinfacht, siehe § 5)

$$\langle \Psi_n^{\nu} | \Psi_r^{s} \rangle = \delta_{nr}\,\delta_{\nu s} \tag{20}$$

so ergibt sich nach wenigen Zwischenrechnungen

$$f_1^{-\overline{III}}(t) = \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{emis} | \Psi_p^{\bar{\nu}} \rangle \langle \Psi_p^{\bar{\nu}} | \hat{V}^{absorb} | \Psi_s^{\sigma} \rangle \langle \Psi_s^{\sigma} | \hat{H}_{eff} | \Psi_m^{\mu} \rangle e^{i[\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu + \hbar\omega' - \hbar\omega]t}}{[\varepsilon_p - \varepsilon_m + \hbar\omega_{\bar{\pi}} - \hbar\omega_\mu - \hbar\omega - i\delta'][\varepsilon_s - \varepsilon_m + \hbar\omega_\sigma - \hbar\omega_\mu - i\delta''][\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu + \hbar\omega' - \hbar\omega - i\delta]} \tag{21}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit sei definiert durch

$$W = \frac{1}{T}\,|f(t)|^2$$

mit T als Meßzeit. In Übereinstimmung mit Standardmethoden /5,26/ zur Berechnung dieser Übergangswahrscheinlichkeit erhalten wir

$$W_1^{-\overline{III}} = 2\pi \left| \sum \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{em} | \Psi_p^{\bar{\pi}} \rangle \langle \Psi_p^{\bar{\pi}} | \hat{V}^{ab} | \Psi_s^{\sigma} \rangle \langle \Psi_s^{\sigma} | H_{eff} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\varepsilon_p - \varepsilon_m + \hbar\omega_{\bar{\pi}} - \hbar\omega_\mu - \hbar\omega][\varepsilon_s - \varepsilon_m + \hbar\omega_\sigma - \hbar\omega_\mu]} \right|^2 \delta\left(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu + \hbar\omega' - \hbar\omega\right) \tag{22}$$

Die entsprechende Amplitude $f_1^{+\overline{III}}$ und die dazugehörige Übergangswahrscheinlichkeit entsteht durch den Übergang $\omega \to -\omega'$ und $\omega' \to -\omega$.

Wir haben die Orthogonalitätsrelation (20) benutzt. Das bedeutet, daß die Oszillatoren bei elektronischen Übergängen nicht verschoben werden, gewissermaßen "zentriert" bleiben. Damit verlieren wir allerdings die Möglichkeit von strahlungslosen Übergängen, was im ersten Kronneckersymbol δ_{nr} zum Ausdruck kommt. Das zweite Kronneckersymbol $\delta_{\nu s}$ bedeutet die Annahme, daß die Oszillationsspektren verschiedener elektronischer Niveaus übereinstimmen. Wir verlieren dadurch die Möglichkeit veränderter oszillatorischer Auswahlregeln bei Vibronenübergängen. Wir wollen jedoch festlegen

$$\langle \Psi_m^{\mu} | V | \Psi_r^{\rho} \rangle = \delta_{\mu\rho} \langle \Psi_m | V | \Psi_r \rangle$$

Da wir für $\hat{H}_{eff}$ die Form (9) gewählt haben, sind anharmonische Effekte ausgeschlossen. Wir haben weiterhin eine direkte Wechselwirkung zwischen Licht und Kernen weggelassen, haben also keine direkte Photon-Vibron-Wechselwirkung, die sich in einer infraroten Lichtdispersion äußern würde.

Die volle Wahrscheinlichkeit der Lichtdispersion pro Zeiteinheit in dritter Ordnung Störungstheorie (Raman-Effekt) lautet nun

$$W^{III} = 2\pi \Bigg| \sum \Bigg\{ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{em} | \Psi_p^{\nu} \rangle \langle \Psi_p^{\nu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_s^{\nu} \rangle \langle \Psi_s^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu - \hbar\omega][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu]} + \tag{23}$$

$$+ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_p^{\nu} \rangle \langle \Psi_p^{\nu} | \hat{V}^{em} | \Psi_s^{\nu} \rangle \langle \Psi_s^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_n + \hbar\omega][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu]} +$$

$$+ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{em} | \Psi_p^{\nu} \rangle \langle \Psi_p^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_s^{\mu} \rangle \langle \Psi_s^{\mu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu - \hbar\omega][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_m - \hbar\omega]} +$$

$$+ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_p^{\nu} \rangle \langle \Psi_p^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_s^{\mu} \rangle \langle \Psi_s^{\mu} | \hat{V}^{em} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_n + \hbar\omega][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_n + \hbar\omega_\mu - \hbar\omega_\nu + \hbar\omega]} +$$

$$+ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_p^{\mu} \rangle \langle \Psi_p^{\mu} | \hat{V}^{em} | \Psi_s^{\mu} \rangle \langle \Psi_s^{\mu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_n + \hbar\omega_\mu - \hbar\omega_\nu][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_m - \hbar\omega]} +$$

$$+ \frac{\langle \Psi_n^{\nu} | \hat{H}_{eff} | \Psi_p^{\mu} \rangle \langle \Psi_p^{\mu} | \hat{V}^{ab} | \Psi_s^{\mu} \rangle \langle \Psi_s^{\mu} | \hat{V}^{em} | \Psi_m^{\mu} \rangle}{[\mathcal{E}_p - \mathcal{E}_n + \hbar\omega_\mu - \hbar\omega_\nu][\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_n + \hbar\omega_\mu - \hbar\omega_\nu + \hbar\omega]} \Bigg\} \Bigg|^2 \times$$

$$\times \delta\left(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_\mu + \hbar\omega' - \hbar\omega\right).$$

§ 3 Bogoliubovtransformation für die Wechselwirkungsoperatoren

Zur Aufstellung der Matrixelemente und zur Berechnung des Dispersionstensors rechnen wir die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren mit Hilfe der Bogoliubovtransformation (2) auf die Operatoren für Paarzustände um. Dazu betrachten wir zunächst die Symmetrieeigenschaften der Matrixelemente. Nach (7) ist die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld gegeben durch

$$V(x) = -\frac{1}{2}\vec{d}\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{2}\sum_j d^j \mathcal{E}^j \,, \qquad j = \text{Raumrichtung}.$$

Der Wechselwirkungsoperator ist hermitesch. Wir schreiben ihn in der Form +)

$$\hat{V} = \sum_{\lambda,\lambda';s} V_{\lambda\lambda'} a^+_\lambda a_{\lambda'} (\gamma^+_p + \gamma_{-p}) \delta(\lambda - \lambda' - p) = \frac{1}{2}\left(\hat{V} + \hat{V}^+\right) = \tag{24}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\lambda,\lambda';s} \left(V_{\lambda\lambda'} a^+_\lambda a_{\lambda'} + V^*_{\lambda'\lambda} a^+_{\lambda'} a_\lambda\right)(\gamma^+_p + \gamma_{-p})\delta(\lambda - \lambda' - p) \,,$$

denn aus der Hermitizität folgt für die Matrixelemente

$$V_{\lambda\lambda'} = V^*_{\lambda'\lambda} \,. \tag{25}$$

Aufgrund der Tatsache, daß der Wechselwirkungsoperator mit dem elektromagnetischen Feld bei Zeitinversion das Vorzeichen ändert /siehe 24, § 119/, gilt folgende Antisymmetrierelation

$$V_{-\lambda',-\lambda} = -V_{\lambda'\lambda} \,, \quad V_{\lambda\lambda} = 0 \tag{26}$$

+) Die λ sind additive Quantenzahlen, wie Energie, Impuls, Drehimpuls, Spin usw. /7/. Die Deltafunktion ist gegebenenfalls ein Kronneckersymbol.

Weiter ist

$$V_{\lambda\lambda'} = \langle \Psi_\lambda | \hat{V} | \Psi_{\lambda'} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_j \langle \Psi_\lambda | \hat{d}^j | \Psi_{\lambda'} \rangle \mathcal{E}^j = -\frac{1}{2} \sum_{j,a} e_a \mathcal{E}^j \langle \Psi_\lambda | r_a^j | \Psi_{\lambda'} \rangle =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{j,a} e_a \mathcal{E}^j \langle \Psi_{\lambda'} | r_a^j | \Psi_\lambda \rangle = \langle \Psi_{\lambda'} | \hat{V} | \Psi_\lambda \rangle = V_{\lambda'\lambda} \; ; \qquad (27)$$

letzteres, weil wir bei endlichen Systemen und stationären Zuständen die Funktionen reell wählen können.

Mit Hilfe von (25) und (26) läßt sich (24) folgendermaßen schreiben

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda',s} \left(V_{\lambda\lambda'} a_\lambda^+ a_{\lambda'} + V_{\lambda'\lambda}^* a_{\lambda'}^+ a_\lambda \right) \left(\gamma_p^+ + \gamma_{-p} \right) \delta(\lambda - \lambda' - p) = \qquad (28)^{+)}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda',s} \left(V_{\lambda\lambda'} a_\lambda^+ a_{\lambda'} + V_{-\lambda,-\lambda'} a_{-\lambda'}^+ a_{-\lambda} \right) \left(\gamma_p^+ + \gamma_{-p} \right) \delta(\lambda - \lambda' - p) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\lambda',s} V_{\lambda\lambda'} \left(a_\lambda^+ a_{\lambda'} - a_{-\lambda'}^+ a_{-\lambda} \right) \left(\gamma_p^+ + \gamma_{-p} \right) \delta(\lambda - \lambda' - p) .$$

Da wir keine expliziten Spinwechselwirkungen aufgenommen haben, können wir über alle Spins summieren. Dies ergibt einen Faktor 2, der den Faktor $\frac{1}{2}$ in (28) kompensiert.

Wir stellen uns auf folgenden Standpunkt:

Die wirklichen Elektronenfunktionen $|\Psi_{m_s}\rangle$ gehören zu den paargeordneten Zuständen. Das gibt uns die Möglichkeit, in allen Formeln auf die Bogolonoperatoren mit Hilfe der Transformation (2) überzugehen. Dann ist

---

+) D.h. es ist $\sum_{\lambda\lambda' s} V_{\lambda\lambda'} \left(a_\lambda^+ a_{\lambda'} - a_{-\lambda'}^+ a_{-\lambda} \right) = \sum_{\lambda,\lambda',s} V_{\lambda\lambda'} \left(a_\lambda^+ a_{\lambda'} + a_{\lambda'}^+ a_\lambda \right)$.
Die zweite Form ist bequemer, wenn man nicht antiparallele Spins betrachtet.

$$a_\lambda^+ a_{\lambda'} - a_{-\lambda'}^+ a_{-\lambda} =$$

$$= (u_\lambda u_{\lambda'} + v_\lambda v_{\lambda'})(\alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} - \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda}) + (u_\lambda v_{\lambda'} - u_{\lambda'} v_\lambda)(\alpha_\lambda^+ \alpha_{-\lambda'}^+ + \alpha_{\lambda'} \alpha_{-\lambda}). \tag{30}$$

In Analogie mit den Matrixelementen von Schrieffer in der Supraleitungstheorie /27/ führen wir folgende Bezeichnungen ein

$$m_{kk'} = u_k v_{k'} + v_k u_{k'}; \qquad n_{kk'} = u_k u_{k'} - v_k v_{k'};$$
$$\ell_{kk'} = u_k u_{k'} + v_k v_{k'}; \qquad p_{kk'} = u_k v_{k'} - v_k u_{k'}; \tag{31}$$

Wir haben dann

$$\hat{V} = \sum_{\lambda,\lambda'} V_{\lambda\lambda'} \left[\ell_{\lambda\lambda'} (\alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} - \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda}) - p_{\lambda\lambda'} (\alpha_\lambda^+ \alpha_{-\lambda'}^+ + \alpha_{\lambda'} \alpha_{-\lambda}) \right] (\gamma_\rho^+ + \gamma_{-\rho}) \delta(\lambda - \lambda' - \rho). \tag{32}$$

Ganz analog erhalten wir für Formel (10) bei Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften [+)]

$$h_{\lambda',\lambda}^{a\,*} = h_{\lambda',\lambda}^a = h_{\lambda,\lambda'}^a = h_{-\lambda,-\lambda'}^a \,, \tag{33}$$

den Ausdruck

$$\hat{H}_{eff} = \sum_{\lambda,\lambda',a} h_{\lambda\lambda'}^a (a_\lambda^+ a_{\lambda'} + a_{-\lambda'}^+ a_{-\lambda}) (b_{k_a}^+ + b_{-k_a}) \delta(\lambda - \lambda' - k_a) \,, \tag{34}$$

und nach Transformation auf die Bogolonoperatoren

$$H_{eff} = \sum_{\lambda,\lambda',a} h_{\lambda\lambda'}^a \left[2 v_\lambda^2 \delta_{\lambda\lambda'} + n_{\lambda\lambda'} (\alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} + \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda}) - \right.$$
$$\left. - m_{\lambda\lambda'} (\alpha_\lambda^+ \alpha_{-\lambda'}^+ - \alpha_{\lambda'} \alpha_{-\lambda}) \right] (b_{k_a}^+ + b_{-k_a}) \delta(\lambda - \lambda' - k_a) \,. \tag{35}$$

Es sei hier vermerkt, daß die Annahme der Additivität für die Quantenzahlen es uns im Prinzip gestattet, Effekte von der Art der Supraleitung mit ins Spiel zu bringen, ohne daß wir die konkreten Paarbildungsmechanismen untersuchen. Natürlich muß man dann, wenn

---

+) denn bei der Elektron-Gitterwechselwirkung hat man Invarianz bezüglich einer Zeitinversion /23/. Bei reellen Funktionen sind zudem die Matrixelemente reell.

man die Rechnung bis zum Vergleich mit dem Experiment treiben will, Annahmen über die Bogoliubovfaktoren u_λ und v_λ machen, d.h. wir müßten Aussagen über die Struktur der Lückenfunktion hineinstecken. Umgekehrt könnte man aus dem Vergleich der allgemeinen Formeln mit dem Experiment Informationen über den Paarbildungsmechanismus gewinnen. Das setzt voraus, daß man alle Formeln so allgemein wie möglich entwickelt, damit dieses Konzept realisiert werden kann. Es ist klar, daß Annahmen, die vom Paarbildungsmechanismus unabhängig sind (z.B. Annahme über die Elektronentermstruktur, über die harmonische oder anharmonische Beschreibung der Oszillatoren usw.), die Rolle der vermuteten Supraleitungskorrelationen der π-Elektronenzustände in flachen Molekülen nicht ändert.

§ 4 Verschiebung des Grundzustandes im Vibronen-(Phononen-)Spektrum

In den Arbeiten /28/ und /29/ wurde ein Einfluß der Supraleitung auf die Phononen und auf die Änderung der Nullpunktsenergie der Gitterschwingungen diskutiert, jedoch nicht in Verbindung mit einer endlichen Breite des Quasiteilchenniveaus. Da wir gerade das jetzt aber tun, gelangen wir im Gegensatz zu den genannten Arbeiten zu einem positiven Ergebnis.

Wir beschäftigen uns hier also mit Schwingungen des Moleküls, für die neben dem Hamiltonoperator des freien Problems (1.b) (l bezeichnet gegebenenfalls verschiedene Schwingungszweige)

$$\hat{H}_\varphi = \sum_{l,a} \hbar\omega^l(\vec{k}) \left[b^{l+}_{k_a} b^l_{k_a} + \tfrac{1}{2} \right]$$

der Wechselwirkungsoperator (35) zuständig ist, den wir aufteilen wollen in

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}'_\varphi + \hat{H}'_{eff} \quad ,$$

wo der erste Anteil durch

$$\hat{H}'_\varphi = \sum_{\lambda,\lambda',l,a} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} (2v_\lambda^2) \left(b^{l+}_{k_a} + b^l_{-k_a} \right) \delta_{\lambda\lambda'} \delta(\lambda - \lambda' - k_a) \qquad (36)$$

gegeben ist, während $\hat{H}'_{eff}$ mit dem Rest in (35) übereinstimmt. Das Modell, das diesem Hamiltonoperator zugrunde liegt, ist das Schwingungsmodell eines großen Moleküls, das wir als schon vergleichbar mit dem eines Festkörpers annehmen wollen. In diesem Fall kann man zurückgreifen auf die Eigenschaften der Phononenspektren, was bei den folgenden Betrachtungen geschehen soll.

Von großer Bedeutung ist, daß (36) einen nichtverschwindenden Beitrag nur für $k_a = 0$ liefert [+]. In diesem Fall haben wir nämlich

$$\hat{H}'_\varphi = 2 \sum_{\lambda,l,a} h^{l,a}_{\lambda\lambda} v_\lambda^2 \left(b^{l+}_0 + b^l_0 \right) \qquad (38)$$

[+] q_a ist hier mit dem k-Vektor der Phononen zu identifizieren.

Um diesen Ausdruck abzuschätzen, machen wir Gebrauch von unserer Annahme eines Phononenspektrums für die großen Moleküle. Für einen angenommenen akustischen Zweig gilt bei kleinen k - Werten

$$\omega^{ak}(\vec{k}) = \vec{c}\,\vec{k} \quad . \tag{39}$$

Die Frequenz verschwindet hier für k = 0 . Für nichtentartete optische Zweige hat man dagegen unter den gleichen Voraussetzungen

$$\omega^{opt}(\vec{k}) = \omega_0 - \sum_{x,y} \eta_{xy} k_x k_y \quad , \tag{40}$$

wo η_{xy} einen Anisotropietensor darstellt.

Beschränken wir uns jedoch auf den isotropen Fall, so ist

$$\omega^{opt}(\vec{k}) = \omega_0 - \eta k^2 \qquad \text{mit} \qquad \omega_0 = \omega^{opt}(\vec{k}=0) \quad . \tag{41}$$

Wir addieren (36) zu (16) und erhalten dann

$$\hat{H}_{ph} = \hat{H}_\varphi + \hat{H}'_\varphi = \tag{42}$$

$$= \sum_{l,a} \hbar\omega^l(\vec{k}) \left(b^{l\dagger}_{k_a} b^l_{k_a} + \frac{1}{2} \right) + 2 \sum_{\lambda,l,a} h^{l_a}_{\lambda\lambda} v_\lambda^2 \left(b^{l\dagger}_{k_a} \delta(k_a) + b^l_{-k_a} \delta(-k_a) \right) .$$

Durch Umdefinition der Erzeuger und Vernichter kann man zusammenfassen zu

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{l,a} \alpha_{l_a} \left[\tilde{b}^{l\dagger}_{k_a} \tilde{b}^l_{k_a} + \beta_{l_a} \right] . \tag{43}$$

Dabei ist

$$\tilde{b}^{l\dagger}_{k_a} = b^{l\dagger}_{k_a} + \gamma_{l_a} \delta(k_a) \quad ; \tag{44}$$

$$\tilde{b}^l_{k_a} = b^l_{k_a} + \gamma_{l_a} \delta(k_a) \quad ;$$

mit

$$\alpha_{l_a} = \hbar\,\omega^{l}(\vec{k}_a)\,, \tag{44.a}$$

$$\beta_{l_a} = \frac{1}{2} - \frac{t^2\,\delta(k_a)}{\hbar^2\left[\omega^{l}(k_a)\right]^2}\,, \tag{44.b}$$

$$\gamma_{l_a} = \frac{t}{\hbar\,\omega^{l}(k_a)}\quad; \tag{44.c}$$

wo

$$t = 2\sum_{\lambda} h^{l_a}_{\lambda\lambda}\,\vartheta^2_{\lambda}\,. \tag{44.d}$$

Wir erhalten damit den Hamiltonoperator für verschobene Schwingungen zu

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{l,a} \hbar\,\omega^{l}(k_a)\left[b^{l\,+}_{k_a} b^{l}_{k_a} + \frac{1}{2} - \frac{\left(2\sum_{\lambda} h^{l_a}_{\lambda\lambda}\,\vartheta^2_{\lambda}\right)^2 \delta(k_a)}{\left[\hbar\,\omega^{l}(k_a)\right]^2}\right], \tag{45}$$

d.h. die Energieverschiebung, die sich für ein einzelnes Phonon ergibt, hat die Größe

$$\Delta\varepsilon_{\varphi} = -\sum_{l,a} \frac{\left(2\sum_{\lambda} h^{l_a}_{\lambda\lambda}\,\vartheta^2_{\lambda}\right)^2}{\hbar\,\omega^{l}(k_a)}\,\delta(k_a) \tag{46}$$

Da $\delta(k_a)$ in (46) zunächst nur ein Kronneckersymbol darstellt, hat man aus Dimensionsgründen die δ-Funktion durch die dimensionale Größe $\delta(k_a)/L$ zu ersetzen, wo L das Grundgebiet darstellt. Die Frage ist, ob eine solche Energieabsenkung überhaupt eine Rolle spielt und experimentell festgestellt werden kann, etwa bei einem Übergang zwischen Oszillatorzuständen mit $k = 0$ und $k \neq 0$. Ein entsprechender Übergang hängt von der Besetzungszahldichte des

Ausgangszustandes ab, d.h. für die entsprechenden Energien der Zustände ergibt sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein Beitrag der Größe

$$\varepsilon^{N}_{l,k}\, n_k(T)\, dn \tag{47}$$

mit

$$\varepsilon^{N}_{l,k} = \hbar\omega'(k_a)\left(N+\tfrac{1}{2}\right) + \Delta\varepsilon_\varphi \quad ; \tag{48}$$

$$n_k(T) = \frac{e^{-\varepsilon^{N}_{l,k}\cdot\frac{1}{kT}}}{\sum_N e^{-\varepsilon^{N}_{l,k}\cdot\frac{1}{kT}}} \tag{49}$$

und

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot 4\pi k^2 dk \quad . \tag{50}$$

Da die Grundzustandsenergie aus der statistischen Mittelwertsbildung herausfällt, haben wir für die mittlere Energie

$$\bar{E}_k = \left(\tfrac{1}{2} + \Delta\varepsilon_\varphi + \hbar\omega'(k)\cdot\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega'(k_a)}{kT}}-1}\right)\frac{V}{2\pi^2}\,k^2 dk \quad ,$$

d.h. der Beitrag der Energieabsenkung allein ist

$$\Delta E_\varphi = \int \Delta\varepsilon_\varphi \frac{V}{2\pi^2}\,k^2 dk \quad .$$

Für große Wellenlängen $\lambda \gg a$ mit a als Atomabstand kann man die Schwingungen des akustischen Zweiges als Schallwellen interpretieren. Denn mit c als Schallgeschwindigkeit gilt

$$\lambda \sim \frac{c}{\omega} \quad ; \quad \omega \ll \frac{c}{a} \quad .$$

Da $T \sim \hbar\omega$ angenommen werden kann, gilt

$$T \ll \frac{\hbar c}{a} \quad .$$

Für Metalle z.B. ist $\frac{\hbar c}{a} =: T_0 \sim 5 \cdot 10^2\ ^\circ K$, für Flüssigkeiten $T_0 \sim 1 \cdot 10^2\ ^\circ K$, d.h., da $T \ll T_0$ ist, hat man nur wenige Phononen und kann sie aus diesem Grund als Schallwellen interpretieren.

Da für einen akustischen Zweig

$$k^2 = \frac{1}{c^2}\omega^2, \quad dk = \frac{1}{c}d\omega$$

gilt und der Zusammenhang zwischen Besetzungszahldichte und Frequenzdichte durch

$$dn = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3}d\omega$$

gegeben ist, kann man mit

$$\delta(k) \cdot \delta\left(\frac{\omega}{c}\right) = c\,\delta(\omega)$$

die Energieverschiebung für einen akustischen Zweig zu

$$\Delta E_\varphi^{ak} = -\frac{V}{2\pi^2}\cdot\frac{1}{L c_\varphi^3 \hbar}\sum_{l,ak}\left(2\sum_\lambda h_{\lambda\lambda}^{l,ak} v_\lambda^2(T)\right)^2 \int \omega\,\delta(\omega)\,d\omega$$

abschätzen. Obwohl also die Energieverschiebung des Phononengrundzustandes bei akustischen Phononen für $\omega \to 0$ divergiert, verschwindet ihr Beitrag aufgrund der statistischen Verteilung.

Anders ist die Situation bei den optischen Zweigen. Für ein isotropes Modell gilt

$$\omega(\vec{k}) = \omega_0 - \eta k^2 \quad , \text{ wo } \omega_0 = \omega(\vec{k}=0) \text{ endlich ist .} \qquad (41)$$

Nach obiger Bemerkung sollen die optischen Zweige bei dieser Betrachtung nicht entartet sein. Eine analoge Untersuchung liefert

$$\Delta E_{\varphi}^{opt} = -\frac{\dot{V}}{2\pi^2} \cdot \frac{\sum_{\nu,opt} \left(2 \sum_{\lambda} h_{\lambda\lambda}^{l,opt} v_{\lambda}^2\right)^2}{L\, t} \int \frac{\delta(kL)\, k^2 dk}{\omega^{l,opt}(\vec{k})} \qquad (51)$$

Die strenge Bedinging $k_a = 0$ wird durch eine natürliche Linienbreite der elektronischen Niveaus sicherlich durchbrochen. Wir ersetzen daher $\delta(kL)$ durch

$$\delta(kL) \longrightarrow \tilde{\delta}(kL) := \frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{\gamma_{\lambda,\mu}}}{k^2 L^2 + \gamma_{\lambda,\mu}} , \qquad (52)$$

wo

$$\gamma_{\lambda,\mu} = \frac{2 m_e \Gamma_{\lambda\mu}}{\hbar^2} ; \qquad (53)$$

(λ, μ – elektronische und vibronische Quantenzahlen) und $\Gamma_{\lambda\mu}$ die Lorentzbreite des entsprechenden elektronischen Niveaus bedeutet. Wir integrieren über $\tilde{\delta}(kL)k^2$ von 0 bis $\sqrt{\gamma_{\lambda\mu}}$ zur Abschätzung des Beitrags (51)

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\sqrt{\gamma_{\lambda\mu}}} \frac{\sqrt{\gamma_{\lambda\mu}}\, k^2 dk}{k^2 + \gamma_{\lambda\mu}} = \frac{\gamma_{\lambda\mu}}{2\pi} \int_0^1 \frac{\sqrt{\xi}\, d\xi}{\xi + 1} =$$

$$= \frac{\gamma_{\lambda\mu}}{\pi} \left[\sqrt{\xi} - \operatorname{arctg} \sqrt{\xi} \right] \Big|_0^1 =$$

$$= \frac{\gamma_{\lambda\mu}}{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{4} \right). \qquad (54)$$

Damit erhalten wir für (51)

$$\Delta E_{\varphi}^{opt} = - \frac{2\left(1-\frac{\pi}{4}\right)}{\pi^3} \cdot \frac{V}{\hbar L} \sum_{l_{opt}} \frac{1}{\omega_0'} \left(\sum_{\lambda\lambda'} h_{\lambda\lambda'}^{\lambda\lambda'} \vartheta_\lambda^2(T) \sqrt{\gamma_{\lambda\lambda'}} \right)^2 \tag{55}$$

$$\frac{2}{\pi^3}\left(1-\frac{\pi}{4}\right) \approx 0{,}014 . \tag{56}$$

Mit der Heisenbergschen Unschärferelation erhalten wir die Abschätzung

$$h_{\lambda\lambda} \geq \frac{\pi\hbar}{\tau_\lambda} \tag{57}$$

wo τ_λ eine effektive Wechselwirkungszeit ist. Setzen wir diese gleich der Lokalisationslänge der paargebildeten Elektronen durch die Schallgeschwindigkeit

$$\tau_\lambda \sim \frac{\lambda_\lambda^{s.\,Elektron}}{c_\varphi} , \tag{58}$$

so ist

$$h_{\lambda\lambda} \gtrsim \frac{\pi\hbar c_\varphi}{\lambda_\lambda^s} . \tag{59}$$

Beschränken wir uns jetzt auf das größte Glied in der Summe (55), das wir mit 1 indizieren, so gilt die Abschätzung

$$\left(\sum_{\lambda\lambda'} h_{\lambda\lambda'} \vartheta_\lambda^2(T) \sqrt{\gamma_{\lambda\lambda'}} \right)^2 > h_{11}^{11} \vartheta_1^4 \gamma_1 . \tag{60}$$

Damit wird

$$\left| \Delta E_\varphi^{opt} \right| > 0{,}028 \frac{V}{L} \frac{\pi^2 c^2 \hbar}{\lambda^{s2} \omega_0} \gamma_1 \vartheta_1^4(T) , \tag{61}$$

und mit

$$\frac{c}{\omega_0} = \frac{\lambda_\varphi^{opt}}{2\pi}\,, \qquad \lambda_\varphi^{opt} = \text{Lokalisationsradius des Phonons}$$

$$\left|\Delta E_1^{opt}\right| > 0{,}007\,\frac{V}{L}\left(\frac{\lambda_\varphi^{opt}}{\lambda^{s,El}}\right)^2 \gamma_1\, v_1^4(T)\cdot\hbar\omega_0 \tag{62}$$

Für Metalle gilt ungefähr $\lambda^s \sim 10^{-4}$ cm , $\lambda_\varphi^{opt} \sim 10^{-8}$ cm , $\gamma_1 \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ eV , d.h. die Energieänderung kann vernachlässigt werden. Dagegen sind bei Molekülen die elektronischen und vibronischen Größen vergleichbar

$$\lambda_\varphi^{opt} \sim \lambda^{s,El} \quad ; \quad \frac{V}{L} \sim S = \text{effektive Fläche des Moleküls}, \tag{63}$$

und wir haben

$$\left|\Delta E_{\varphi\,Molekül}^{opt}\right| > 0{,}007\,S\,\gamma_1 v_1^4(T)\cdot\hbar\omega_0 = 0{,}007\,\frac{2m_e S\omega_0}{\hbar}\cdot\Gamma_1 v_1^4(T). \tag{64}$$

Diese Betrachtung zeigt, daß auch für optische Zweige der Beitrag der Grundzustandsabsinkung klein ausfällt. Im übrigen kann sie nur für Temperaturen gelten, bei denen noch keine Bosekondensation zu erwarten ist.

§ 5 Matrixelemente

Der vollständige Hamiltonoperator lautet jetzt

$$\hat{H} = \hat{H}_{ph} + \hat{H}_e + \hat{H}_{ee} + \hat{H}'_{eff} + \hat{V} \qquad (65)^{+)}$$

mit

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{l,a} \hbar\omega^l(k_a)\left[b^{l+}_{k_a} b^l_{k_a} + \frac{1}{2} - \frac{1}{(\hbar\omega_o^{l,a})^2}\left(2\sum_\lambda h^{l,a}_{\lambda\lambda} v_\lambda^2(T)\right)^2\right], \qquad (45)$$

$$\omega_o^{l,a} = \omega^l_{optisch}(k_a = 0) \neq 0 \; ;$$

$$\hat{H}_e + \hat{H}_{ee} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \alpha^+_\lambda \alpha_\lambda \quad ; \qquad (1.c)$$

$$\hat{H}'_{eff} = \sum_{l,a,\lambda,\lambda'} h^{l,a}_{m_\lambda m_{\lambda'}; n_\lambda, n_{\lambda'}}\left[n_{\lambda\lambda'}\left(\alpha^+_\lambda \alpha_{\lambda'} + \alpha^+_{-\lambda'}\alpha_{-\lambda}\right) - \right. \qquad (66)$$

$$\left. - m_{\lambda\lambda'}\left(\alpha^+_\lambda \alpha^+_{-\lambda'} - \alpha_{\lambda'}\alpha_{-\lambda}\right)\right]\left(b^{l+}_{k_a} + b^l_{-k_a}\right)\delta(\lambda - \lambda' - k_a) \; ;$$

dabei gilt $b^l = b^l$ und $b^{l+} = b^{l+}$, weil $\lambda \neq \lambda'$;

$$\hat{V} = \sum_{\lambda,\lambda'} V_{\lambda\lambda'}\left[\ell_{\lambda\lambda'}\left(\alpha^+_\lambda \alpha_{\lambda'} - \alpha^+_{-\lambda'}\alpha_{-\lambda}\right) - \right. \qquad (32)$$

$$\left. - P_{\lambda\lambda'}\left(\alpha^+_\lambda \alpha^+_{-\lambda'} + \alpha_{\lambda'}\alpha_{-\lambda}\right)\right]\left(\gamma^+_p + \gamma_{-p}\right)\delta(\lambda - \lambda' - p) \, .$$

+) Licht wird hier nur klassisch beschrieben, was zur Voraussetzung hat, daß das elektromagnetische Feld nicht extrem stark sein darf.

Wir berechnen nun die Matrixelemente (23).

I. m und n beschreiben Einquasiteilchenzustände, aber nicht den Grundzustand

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{U}^{ab} | \Psi_n^\nu \rangle = \sum_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'} \ell_{\lambda\lambda'} \langle 0_p, \Psi_m | (\alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} - \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda}) \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} .$$

1. Wir betrachten

$$\langle 0_p, \Psi_m | \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} = \delta_{m\lambda} \delta_{n\lambda'} .$$

Das Kronneckersymbol bedeutet $p = m - n$. $|0_p\rangle$ und $|1_p\rangle$ bedeutet, daß kein bzw. daß ein Photon vorhanden ist.

Dieser Ausdruck verschwindet, es sei denn, daß

$$|0_p, \Psi_m\rangle = \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle ,$$

$$m = \lambda - \lambda' + n ; \qquad \lambda' = n , \quad m = \lambda .$$

Kontrollrechnung:

$$\langle 1_{-p}, \Psi_n | \gamma_{-p}^+ \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} \delta_{m, \lambda-\lambda'+n} =$$

$$= \langle \Psi_n | \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} | \Psi_n \rangle \delta_{m, \lambda-\lambda'+n} =$$

$$= \{ \langle \Psi_n | \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_{\lambda'} | \Psi_n \rangle - \langle \Psi_n | \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda \alpha_{\lambda'} | \Psi_n \rangle \} \delta_{m, \lambda-\lambda'+n} =$$

$$= \delta_{n,\lambda'} \delta_{m, \lambda-\lambda'+n} = \delta_{n,\lambda'} \delta_{m,\lambda} .$$

Es ist also

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{ab} | \Psi_n^\nu \rangle_1 = \ell_{mn} V_{mn} \; .$$

2.

$$\langle 0_{-p}, \Psi_m | \alpha^+_{-\lambda'} \alpha_{-\lambda} \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} \; .$$

Hier sei

$$| 0_{-p}, \Psi_m \rangle = \alpha^+_{-\lambda'} \alpha_{-\lambda} \gamma_{-p} | 1_{-p}, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} \; ;$$

$$-\lambda = n \; , \quad -\lambda' = m \; ;$$

$$- \langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{ab} | \Psi_n^\nu \rangle_2 = - \ell_{-n,-m} V_{-n,-m} =$$

siehe (26) (27)

$$= \ell_{nm} V_{nm} = \ell_{mn} V_{mn} \; ;$$

$$u_{-k} = u_k \; , \quad v_{-k} = - v_k \; , \quad \ell_{mn} = u_m u_n + v_m v_n \longrightarrow$$

$$\ell_{-m,-n} = \ell_{m,n} = \ell_{n,m} \; .$$

1. und 2. zusammen gibt

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{ab} | \Psi_n^\nu \rangle = 2 \ell_{mn} V^{ab}_{mn} \; . \qquad (67)$$

Die 2. Klammer in (32) verschwindet, wenn man nur Einquasiteilchenzustände untersucht.

II. Es seien wiederum m und n Einquasiteilchenzustände, jedoch nicht der Grundzustand.

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{em} | \Psi_n^\nu \rangle = \sum_{\lambda, \lambda'} V_{\lambda\lambda'} \ell_{\lambda\lambda'} \langle 1_p, \Psi_m | (\alpha^+_\lambda \alpha_{\lambda'} -$$

$$- \alpha^+_{-\lambda'} \alpha_{-\lambda}) \gamma^+_p | 0_p, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} \; .$$

1. Betrachtet man

$$\langle 1_p, \Psi_m | \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} \gamma_p^+ | 0_p, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} \quad , \quad m=\lambda, \; n=\lambda', \; p=\lambda-\lambda' ;$$

so ist wieder

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{em} | \Psi_n^\nu \rangle_1 = \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{m,\lambda} \delta_{n,\lambda'} \ell_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'} .$$

2.

$$- \langle 1_p, \Psi_m | \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda} \gamma_p^+ | 0_p, \Psi_n \rangle \delta_{\lambda-\lambda', p} ,$$

$$m = -\lambda', \; n = -\lambda, \quad p = \lambda - \lambda' ;$$

$$- \langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{em} | \Psi_n^\nu \rangle_2 = - \sum_{\lambda,\lambda'} \delta_{m,-\lambda'} \delta_{n,-\lambda} \ell_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'} .$$

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{em} | \Psi_n^\nu \rangle = \ell_{mn} V_{mn}^{em} - \ell_{-n,-m} V_{-n,-m}^{em} .$$

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{V}^{em} | \Psi_n^\nu \rangle = 2 \ell_{mn} V_{mn}^{em} . \qquad (68)$$

III. Es seien nochmals m und n Einquasiteilchenzustände, jedoch nicht Grundzustand. Für den ersten Teil von (66) finden wir

$$\langle \Psi_m^\nu | \hat{H}'_{eff} | \Psi_n^\nu \rangle = \sum_{\ell,a,\lambda,\lambda'} n_{\lambda\lambda'} h_{\lambda\lambda'}^{\ell,a} \langle \Phi_m^\nu, \Psi_m^\nu | (\alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} +$$

$$+ \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda}) (b_{ka}^{\ell +} + b_{-ka}^{\ell}) | \Phi_n^\nu, \Psi_n^\nu \rangle \delta_{\lambda-\lambda', ka} =$$

$$= \sum_{\ell,a,\lambda,\lambda'} n_{\lambda\lambda'} h_{\lambda\lambda'}^{\ell,a} \langle \Psi_m^\nu | \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda'} + \alpha_{-\lambda'}^+ \alpha_{-\lambda} | \Psi_n^\nu \rangle \langle \Phi_m^\nu | b_{ka}^{\ell +} + b_{-ka}^{\ell} | \Phi_n^\nu \rangle \delta_{\lambda-\lambda'}$$

Aufgrund der Tatsache, daß wir Kombinationsstreuung betrachten, ist $k_a \neq 0$. Wir können daher in obiger Formel $b_{k_a \neq 0} = b$ und $b^+_{k_a \neq 0} = b^+$ setzen. (Diese Möglichkeit entfällt allerdings, wenn man für die Lückenfunktion $\Delta(\lambda)$ eine Abhängigkeit von den Elektronenzuständen annehmen muß von der Art

$$\Delta_{\lambda_1} - \Delta_{\lambda_2} \simeq \hbar \omega_o^l \quad .$$

Die Beantwortung dieser Frage kann nur eine explizite Modelluntersuchung bringen. Wir nehmen hier jedoch an, daß diese Abhängigkeit geringfügig ist und vernachlässigt werden kann.)

Es ist dann

$$\langle \phi^{\nu_{\lambda'}}_{n_{\lambda'}} | b^{l^+}_{k_a} + b^l_{-k_a} | \phi^{\nu_{\lambda'}}_{n_{\lambda'}} \rangle = \left\langle \begin{matrix} \nu_\lambda \\ m_\lambda \end{matrix} \middle| \hat{Q} \middle| \begin{matrix} \nu_{\lambda'} \\ n_{\lambda'} \end{matrix} \right\rangle = \tag{69}$$

$$= \delta_{\lambda - \lambda', k_a} \left\{ \sqrt{\nu+1} \sqrt{\frac{\hbar}{2 M_a \omega^l(k_a)}} \cdot \delta_{\nu,\mu+1} \langle \phi^{\nu+1}_m | \phi^\nu_n \rangle + \sqrt{\nu} \sqrt{\frac{\hbar}{2 M_a \omega^l(-k_a)}} \delta_{\nu,\mu-1} \langle \phi^{\nu-1}_m | \phi^\nu_n \right.$$

Hier ist $\omega^l_a = \omega^l(k_a)$.

Weiter :

$$\langle \psi^\nu_m | \alpha^+_\lambda \alpha_{\lambda'} + \alpha^+_{-\lambda'} \alpha_{-\lambda} | \psi^\nu_n \rangle .$$

1.

$$n_{\lambda\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} \langle \psi^\nu_m | \alpha^+_\lambda \alpha_{\lambda'} | \psi^{\nu_\lambda}_n \rangle = n_{\lambda\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} \delta_{m,\mu;\lambda} \delta_{n,\nu;\lambda'}$$

2.

$$n_{\lambda\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} \langle \psi^\nu_m | \alpha^+_{-\lambda'} \alpha_{-\lambda} | \psi^{\nu_\lambda}_n \rangle = n_{\lambda\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} \delta_{m,\mu;-\lambda'} \delta_{n,\nu;-\lambda} = n_{\lambda\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} \delta_{m,\mu;\lambda} \delta_{n,\nu;\lambda'} .$$

$$h^{l,a}_{\lambda\lambda'} = h^{l,a}_{\lambda',\lambda} = h^{l,a}_{-\lambda',-\lambda} \; ; \tag{33}$$

$$n_{\lambda\lambda'} = n_{-\lambda,-\lambda'} = n_{-\lambda',-\lambda} \quad . \qquad \text{(Siehe (31) und (3))}$$

Diese Symmetrieeigenschaften gelten natürlich nur, wenn eine "Zentrierung" der Oszillatorzustände erfüllt ist, d.h. wenn die Normalkoordinaten bei Änderung der Elektronenzustände nicht verschoben werden. In diesem Fall wird also bei harmonischer Näherung

$$\langle \Psi_m^\mu | \hat{H}'_{eff} | \Psi_n^\nu \rangle = \sum_{\ell,a} 2 n_{m+\mu;n+\nu} h^{\ell,a}_{m,n} \left\{ \sqrt{\mu+1} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_a \omega^\ell_{m+\mu-n-\nu}}} \delta_{\nu;\mu+1} \langle \Phi_m^{\mu+1} | \Phi_n^\nu \rangle + \right. \tag{70}$$

$$\left. + \sqrt{\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_a \omega^\ell_{n+\nu-m-\mu}}} \cdot \delta_{\nu;\mu-1} \langle \Phi_m^{\mu-1} | \Phi_n^\nu \rangle \right\}$$

Der Faktor 2 in (67), (68) und (70) entsteht offensichtlich dadurch, daß man neben Quasiteilchen-Quasiteilchen auch "Quasiloch-Quasiloch"-Übergänge hat.

IV. Es sei nun einer der Zustände in Dirac'scher Klammer der Grundzustand dann gibt in (32) und (66) nur die 2. Klammer einen nichtverschwindenden Beitrag. Dabei muß notwendig der andere Zustand ein Zweiquasiteilchenzustand sein.

1.

$$\langle \Psi_m, \Psi_n | \hat{V}^{ab} | 0,0 \rangle = -\sum_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'} P_{\lambda\lambda'} \langle \Psi_m, \Psi_n | a^+_\lambda a^+_{-\lambda'} | 0,0 \rangle =$$

(71)

$$= -P_{m,-n} V_{m,-n} = m_{m,n} V_{m,-n} \,.$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß in den Nennern von (23)

$$-\xi_{-n} = \xi_n \,; \quad -\varepsilon_{-n} = \varepsilon_n \,; \tag{72}$$

zu nehmen ist, d.h. daß bei Löchern die Terme negativ ausfallen.

Im Bogolon-Formalismus werden also beim Übergang über die Lücke ein Quasiteilchen und ein Quasiloch angeregt.

Ganz analog ist

2.

$$\langle 0,0|\hat{V}^{em}|\Psi_m,\Psi_n\rangle = -\sum_{\lambda\lambda'} V_{\lambda\lambda'} P_{\lambda\lambda'} \langle 0,0|\alpha_\lambda \alpha_{-\lambda'}|\Psi_m,\Psi_n\rangle =$$

$$= -P_{-n,m} V_{-n,m} = -m_{n,m} V_{-n,m} = m_{m,n} V_{-n,m} = m_{mn} V_{m,-n}\,; \tag{73}$$

$$m_{nm} = -m_{mn}\,; \quad V_{m,-n} = V_{-n,m}\,; \quad \varepsilon_m + \varepsilon_n \geq 2\Delta\,.$$

Vibronische (phononische) Übergänge über die Lücke sind nur für hochangeregte Schwingungen möglich, die energetisch wesentlich höher liegen als etwa Schallenergien. Solche Verhältnisse sind nur bei Metallen möglich, ohne daß etwa der betreffende Festkörper dadurch zerstört wird. Keinesfalls jedoch bei Molekülen, deren Struktur sicher wesentlich geändert würde, was wir in unseren Voraussetzungen ausgeschlossen haben.

V. Wenn nun für große flache Moleküle die metallische Näherung als genügend gut gelten kann, lauten die Matrixelemente folgendermaßen:

1.

$$\langle \Psi^{\mu}_m, \Psi^{\nu}_n | \hat{H}'_{eff} | 0,0\rangle = -\sum_{l,a,\lambda,\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} m_{\lambda\lambda'} \langle \Psi^{\mu}_m, \Psi^{\nu}_n | \alpha^{+}_{\lambda} \alpha^{+}_{-\lambda'} | 0,0\rangle = \tag{74}$$

$$= -\sum_{l,a} h^{l,a}_{m,\mu;-n,-\nu} m_{m,\mu;-n,-\nu} = \sum_{l,a} h^{l,a}_{m,\mu;-n,-\nu} P_{m,\mu;n,\nu}$$

2.

$$\langle 0,0|\hat{H}'_{eff}|\Psi^{\mu}_m,\Psi^{\nu}_n\rangle = \sum_{l,a,\lambda,\lambda'} h^{l,a}_{\lambda\lambda'} m_{\lambda\lambda'} \langle 0,0|\alpha_\lambda \alpha_{-\lambda'}|\Psi^{\mu}_m,\Psi^{\nu}_n\rangle = \tag{75}$$

$$= \sum h^{l,a}_{m,\mu;-n,-\nu} P$$

$$\langle \Psi_m^{\nu'} | \hat{V} | \Psi_n^{\nu} \rangle = 2\, l_{mn}\, V_{mn} \;; \qquad (67, 68)$$

$$\langle \Psi_m, \Psi_n | \hat{V} | 0,0 \rangle = \langle 0,0 | \hat{V} | \Psi_m, \Psi_n \rangle = m_{mn}\, V_{m,-n} \;; \qquad (71, 73)$$

$$\langle \Psi_m^{\nu'}, \Phi_m^{\nu'} | \hat{H}'_{eff} | \Psi_n^{\nu}, \Phi_n^{\nu} \rangle =$$

(69, 70)

$$= 2\, n_{m+\nu;\, n+\nu} \sum_{l,a}^{l_a} h_{m,\nu;\, n,\nu}^{l_a} \langle \Phi_m^{\nu'} | b_{ka}^{l^+} + b_{-ka}^{l} | \Phi_n^{\nu} \rangle \;;$$

mit l_{mn} , m_{mn} , n_{mn} und p_{mn} aus (31).

§ 6 Kohärenzfaktoren

Wenn man annimmt, daß die Elektronenpaarkopplung aus einer Zweiteilchenwechselwirkung besteht, die nur vom Teilchenabstand abhängt, dann sind /20,22/

$$u_\lambda^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\xi_\lambda - \mu}{\sqrt{(\xi_\lambda - \mu)^2 + \Delta_\lambda^2}}\right]; \quad v_\lambda^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\xi_\lambda - \mu}{\sqrt{(\xi_\lambda - \mu)^2 + \Delta_\lambda^2}}\right]; \tag{76}$$

$$2 u_\lambda \cdot v_\lambda = \frac{\Delta_\lambda}{\sqrt{(\xi_\lambda - \mu)^2 + \Delta_\lambda^2}}; \quad u_\lambda^2 - v_\lambda^2 = \frac{\xi_\lambda - \mu}{\sqrt{(\xi_\lambda - \mu)^2 + \Delta_\lambda^2}}; \tag{77}$$

μ ist das chemische Potential für die Quasiteilchen. Da im Grundzustand keine Quasiteilchenanregung vorhanden ist, setzen wir $\mu = 0$. Die Energien ξ_λ werden von der Fermifläche aus gezählt. Die Lückengleichung ergibt sich dann zu

$$\Delta_\lambda(\vec{r}) = \frac{1}{2}\sum_{\lambda'} \int \frac{\langle \Psi_\lambda(\vec{r}), \Psi_{\lambda'}(\vec{r}') \left| \hat{H}_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') \right| \Psi_{\lambda'}(\vec{r}), \Psi_{\lambda'}(\vec{r}') \rangle}{\sqrt{\xi_{\lambda'}^2 + \Delta_{\lambda'}^2(\vec{r}')}} \Delta_{\lambda'}(\vec{r}')\, d\vec{r}' \; ; \tag{78}$$

$\hat{H}_{ee}(\vec{r} - \vec{r}')$ ist dabei der Operator der Paarwechselwirkung zwischen den Elektronen.

Ganz allgemein gesprochen ist das Paarbildungsproblem im endlichen Fermisystem, das aus verschiedenen Teilen mit wesentlich unterschiedlicher Masse zusammengesetzt ist, ausgesprochen kompliziert und kann, wie erwähnt, im Rahmen dieser Arbeit noch nicht behandelt werden. Jedoch wird hier sichtbar, daß dieses Problem verknüpft ist mit dem Problem einer strukturellen Instabilität, d.h. mit Gitteränderungen bis hin zum strukturellen Zerfall. Das hätte zur Folge, daß selbst eine adiabatische Näherung für die Behandlung der Moleküle nicht ausreicht und durch ein zweckmäßigeres Verfahren ersetzt werden müßte, und das wiederum könnte bedeuten, daß man unter Umständen

ein Verfahren entwickeln muß, das es gestattet, die Lösungsmannigfaltigkeit der zugehörigen Schrödingergleichung auf nichtanalytische, d.h. auf in keinem Fall störungstheoretisch erreichbare Lösungen hin zu untersuchen. (Den Abriß solcher Theorien bringen wir in Appendizes A und B.) Das analoge Problem in Metallen ist jedoch ebenfalls nicht gelöst (siehe dazu z.B. /30/).

Rigorose Ausdrücke für u_λ und v_λ sind, was endliche Systeme betrifft, bis heute noch nicht angegeben worden. Die rigorosesten Lösungen erhielt man für Kerne /7/, die ja endliche Systeme darstellen und die unter allen Systemen, für die die Paarkorrelation wesentlich ist, aufgrund der Massengleichheit die homogensten Systeme sind. (Für Atomkerne sind u_λ und v_λ gerade mit (76) identisch.) Aber auch in dieser Theorie sind die Bindungszustände im Rahmen der Störungstheorie beschrieben worden, allerdings in Störungstheorie unendlicher Ordnung. Für inhomogene Systeme, wie etwa Moleküle, kann durch dieses Vorgehen eine neue (in Wechselwirkung nicht analytische) Klasse von Lösungen der Schrödingergleichung verloren gehen.

Diejenige Supraleitungstheorie, die zwar strukturelle Vereinfachungen enthält, jedoch von wesentlich realistischeren Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ausgeht, hat ein völlig anderes Aussehen als die B.C.S.-Theorie /28/, bei der die Wechselwirkung ja nur in Form einer Konstante für eine dünne Schicht um die Fermifläche herum angenommen wird. Lediglich im Limes schwacher Elektronenbindung gehen beide Theorien ineinander über. Das ist gewissermaßen die einzige Begründung für unsere sehr pauschale und grobe Beschreibung des Moleküls, die durch die Hypothese (76) - (77) ebenso zum Ausdruck kommt wie etwa durch die Wahl der Elektron-Vibron-Wechselwirkung in (9), die Annahme über die Struktur der Elektronenterme oder durch die anschließende quasiklassische Abschätzung der Matrixelemente (97). Die ausgesprochene Effektivität der B.C.S.-Theorie für viele Metalle mag als weiteres Rechtfertigungsargument für unser Vorgehen gelten. Wir verkennen dabei nicht, daß sich die ganzen Schwierigkeiten bei der Beschreibung von Paarkorrelationen in ausreichend homogenen Systemen noch gewaltig verstärken, wenn man zu endlichen und wesentlich inhomogenen Systemen, wie z.B. zu Moleküs-

len, übergeht. Für diese gibt es jedoch andererseits spezielle Eigenschaften, die wenigstens im Prinzip die Entwicklung einer zukünfigen Theorie wiederum erleichtern können. Hierzu gehört interessanterweise die quasizweidimensionale Struktur der in Frage stehenden Moleküle. Man kann bei flachen Molekülen z.B. mit Hilfe des Ramaneffektes und der Elektronenstoßexperimente sehr genaue Informationen über die Elektron-Vibronen-Rotationszustände erhalten.

Wie erwähnt wird der Paarbildungsmechanismus in dieser Arbeit nicht untersucht. Als Folge davon kann auch ein klarer Ausdruck für die Lückenfunktion $\Delta_\lambda(\vec{r})$ nicht angegeben werden. Für zweidimensionale Strukturen erwartet man jedoch eine starke Abweichung der Fermifläche von der Kugelform, wie dies z.B. in den Untersuchungen von I.M. Lifshitz, M.J. Asbel und M.I. Kaganoff /32/ zum Ausdruck kommt. Dort wird die Fermifläche unter anderem beschrieben durch

$$\mathcal{E}(\vec{p}) = \mathcal{E}(\vec{p}_o) + \frac{1}{2} m^{-1}_{ik}(p_i - p_{io})(p_k - p_{ko}) \,, \tag{78.a}$$

wo der Impuls $\vec{p}_o$ zum Energieminimum gehört; m^{-1}_{ik} ist der Tensor der reziproken effektiven Masse, hier etwa der π-Elektronen

$$m^{-1}_{ik} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial p_i \partial p_k}\right)_{\vec{p}=\vec{p}_o} \,.$$

Er ist ein symmetrischer Tensor 2. Stufe mit positiven Hauptwerten. In der Näherung nicht überlappender energetischer Zonen ist die Fermifläche geschlossen und hat, wie man aus (78.a) erkennt, für flache Makromoleküle die Form eines stark platt gedrückten Ellipsoids.

Aus diesem Grund erwartet man eine starke Anisotropie der Lückenfunktion /33,34/

$$\Delta(\vec{r}) = \Delta(\vec{r}, \vec{k}) \,, \qquad \Delta(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \Delta_i(\vec{r}) & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_j(\vec{r}) & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_k(\vec{r}) \end{pmatrix} \,,$$

so daß

$$\Delta_\lambda(\vec{n}_j) \approx \Delta_\lambda(\vec{n}_i) \underset{i\neq k}{\neq} \Delta_\lambda(\vec{n}_k)\,,$$

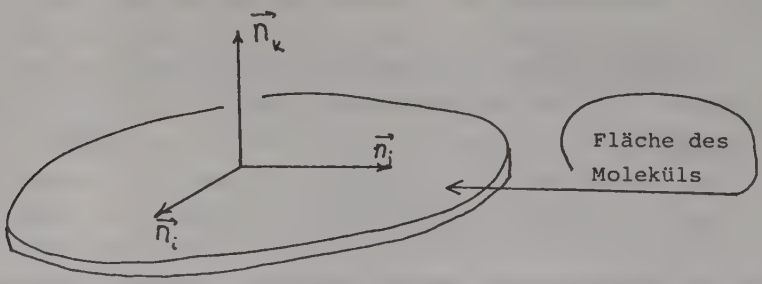
$$u_\lambda(\vec{n}_i) \underset{i\neq k}{\neq} u_\lambda(\vec{n}_k)\,, \qquad (79)$$

$$v_\lambda(\vec{n}_i) \underset{i\neq k}{\neq} v_\lambda(\vec{n}_k)\,.$$

Selbstverständlich ist auch

$$\Delta_\lambda(\vec{n}_i) \underset{\lambda\neq\lambda'}{\neq} \Delta_{\lambda'}(\vec{n}_i)\,,\quad u_\lambda(\vec{n}_i) \underset{\lambda\neq\lambda'}{\neq} u_{\lambda'}(\vec{n}_i),\quad v_\lambda(\vec{n}_i) \underset{\lambda\neq\lambda'}{\neq} v_{\lambda'}(\vec{n}_i)\,. \qquad (80)$$

Hier ist $\vec{n}_i$ der Einheitsvektor in Richtung i



Setzt man (76) in (31) ein, so wird:

$$l_{mn} = \left(\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n + \xi_m\xi_n + \Delta_m\Delta_n}{2\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2};\quad n_{mn} = \left(\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n + \xi_m\xi_n - \Delta_m\Delta_n}{2\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2}; \qquad (81)$$

$$m_{mn} = \left(\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n - \xi_m\xi_n + \Delta_m\Delta_n}{2\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2};\quad p_{mn} = \left(\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n - \xi_m\xi_n - \Delta_m\Delta_n}{2\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2};$$

Für $\Delta = 0$ ist $l_{mn} = n_{mn} = 1$; $m_{mn} = p_{mn} = 0$;

im Fall $\xi \ll \Delta$ geht $l_{mn} = m_{mn} \to 1$; $n_{mn} = p_{mn} \to 0$. (82)

In Übereinstimmung mit (79) ist offensichtlich

$$l_{mn}(\vec{n}_i) \neq l_{mn}(\vec{n}_k); \qquad n_{mn}(\vec{n}_i) \neq n_{mn}(\vec{n}_k);$$
$$m_{mn}(\vec{n}_i) \neq m_{mn}(\vec{n}_k); \quad p_{mn}(\vec{n}_i) \neq p_{mn}(\vec{n}_k). \tag{83}$$

In entsprechender Weise sind die Faktoren n_{mn} und p_{mn} abhängig von l, d.h. von Nummer und Polarisation des Oszillatorzweiges. Wir führen die Kohärenzfaktoren ϕ^d und ϕ^h ein mit der Bedeutung +)

$$\phi^d_{mn} = \begin{cases} l_{mn} \\ m_{mn} \end{cases}$$

für elektronische Übergänge, bei denen der Grundzustand nicht beteiligt ist.

für Übergänge vom Grundzustand aus. (84)

$$\phi^h_{mn} = \begin{cases} n_{mn} \\ p_{mn} \end{cases}$$

in entsprechender Weise für vibronische Zustände. (85)

Wir erinnern nochmals daran, daß zum bogolonischen Übergang vom Grundzustand in einen Zweiquasiteilchenzustand $|m, n\rangle$ ein Matrixelement des Dipolmomentoperators gehört

$$d_{m,-n} .$$

+) Ein Faktor 2 ist hier weggelassen, da das Photon einen Einquasiteilchenübergang macht.

§7 Formeln für Tensoren und Streuquerschnitte

Die Streuquerschnitte für die elektronische Kombinationsstreuung schreiben wir wie üblich /23/ in der Form

$$d\sigma = \frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2 c^4} \left| (C^{jk})_{nm} e'^{*}_j e_k \right|^2 \delta(\omega_{nm} + \omega' - \omega)\, do' \qquad (86)$$

Hier sind $\vec{e}'$ und $\vec{e}$ die Einheitsvektoren für die Richtungen der Feldstärke, und zwar $\vec{e}'$ für die gestreuten und $\vec{e}$ für die einfallenden Wellen. Weiter ist

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar}(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m),$$

ω' ist die Frequenz der emittierten und ω die Frequenz der absorbierten Welle. Die Indizes j und k beschreiben die Richtungen der Lichtpolarisation, do' ist das Raumwinkelelement für die gestreute Welle. Die Intensität des gestreuten Lichts J' steht mit der Intensität des einfallenden Lichts in folgender Beziehung

$$dJ' = J \frac{\omega'}{\omega} d\sigma \;;$$

$(C^{jk})_{nm}$ ist ein Streutensor für den rein elektronischen Anteil des Ramaneffekts

$$(C^{jk})_{nm} = \sum_s \left[\frac{\Phi^d_{n+\nu,s+\nu}(\vec{n}_j)\, \Phi^d_{s+\nu,m+\nu}(\vec{n}_k)\, d^j_{ns} d^k_{sm}}{\omega_{sm} - \omega} + \right.$$

$$\left. + \frac{\Phi^d_{n+\nu,s+\nu}(\vec{n}_k)\, \Phi^d_{s+\nu,m+\nu}(\vec{n}_j)\, d^k_{ns} d^j_{sm}}{\omega_{sn} + \omega} \right] \left\langle {}^{\nu}_{n} \middle| {}^{\nu}_{s} \right\rangle \left\langle {}^{\nu}_{s} \middle| {}^{\nu}_{m} \right\rangle . \qquad (88)$$

Wir benützen die folgenden Bezeichnungen

$$\left\langle \Phi^{\nu'}_m \middle| b^{\ell\dagger}_{k_a} + b^{\ell}_{-k_a} \middle| \Phi^{\nu}_n \right\rangle = \left\langle {}^{\nu'}_{m} \middle| \hat{Q} \middle| {}^{\nu}_{n} \right\rangle ; \qquad (89)$$

$$\left\langle \Phi^{\nu'}_m \middle| \Phi^{\nu}_n \right\rangle = \left\langle {}^{\nu'}_{m} \middle| {}^{\nu}_{n} \right\rangle .$$

Der differentielle Streuquerschnitt für den Ramaneffekt mit Berücksichtigung der Molekülschwingungen ist

$$d\sigma = \frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2 c^4} \left| (c^{jk})^{\nu\mu}_{nm} e^*_j e_k \right|^2 \delta(\omega_{nm} + \omega_\nu - \omega_\mu + \omega' - \omega)\, d\sigma' . \qquad (90)$$

Hier ist der Streutensor

$$(c^{jk})^{\nu\mu}_{nm} = \qquad (91)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{\substack{p,s,\\ \ell,a}} \Bigg[\frac{\phi^d_{n+\nu,p+\nu}(\vec{n}_j)\, \phi^d_{p+\nu,s+\nu}(\vec{n}_k)\, \phi^h_{s+\nu,m+\mu}(\ell)\, d^j_{np} d^k_{ps} h^{\ell,a}_{s,\nu;m,\mu} \langle n|p\rangle^\nu \langle p|s\rangle^\nu \langle s|\hat{Q}|m\rangle^\mu}{(\omega_{pm} + \omega_\nu - \omega_\mu - \omega)(\omega_{sm} + \omega_\nu - \omega_\mu)} +$$

$$+ \frac{\phi^d_{n+\nu,p+\nu}(\vec{n}_k)\, \phi^d_{p+\nu,s+\nu}(\vec{n}_j)\, \phi^h_{s+\nu,m+\mu}(\ell)\, d^k_{np} d^j_{ps} h^{\ell,a}_{s,\nu;m,\mu} \langle n|p\rangle^\nu \langle p|s\rangle^\nu \langle s|\hat{Q}|m\rangle^\mu}{(\omega_{pn} + \omega)(\omega_{sm} + \omega_\nu - \omega_\mu)} +$$

$$+ \frac{\phi^d_{n+\nu,p+\nu}(\vec{n}_j)\, \phi^h_{p+\nu,s+\mu}(\ell)\, \phi^d_{s+\mu,m+\mu}(\vec{n}_k)\, d^j_{np} h^{\ell,a}_{p,\nu;s,\mu} d^k_{sm} \langle n|p\rangle^\nu \langle p|\hat{Q}|s\rangle^\mu \langle s|m\rangle^\mu}{(\omega_{pm} + \omega_\nu - \omega_\mu - \omega)(\omega_{sm} - \omega)} +$$

$$+ \frac{\phi^d_{n+\nu,p+\nu}(\vec{n}_k)\, \phi^h_{p+\nu,s+\mu}(\ell)\, \phi^d_{s+\mu,m+\mu}(\vec{n}_j)\, d^k_{np} h^{\ell,a}_{p,\nu;s,\mu} d^j_{sm} \langle n|p\rangle^\nu \langle p|\hat{Q}|s\rangle^\mu \langle s|m\rangle^\mu}{(\omega_{pn} + \omega)(\omega_{sn} + \omega_\mu - \omega_\nu + \omega)} +$$

$$+ \frac{\phi^h_{n+\nu,p+\mu}(\ell)\, \phi^d_{p+\mu,s+\mu}(\vec{n}_j)\, \phi^d_{s+\mu,m+\mu}(\vec{n}_k)\, h^{\ell,a}_{n,\nu;p,\mu} d^j_{ps} d^k_{sm} \langle n|\hat{Q}|p\rangle^\mu \langle p|s\rangle^\mu \langle s|m\rangle^\mu}{(\omega_{pn} + \omega_\mu - \omega_\nu)(\omega_{sm} - \omega)} +$$

$$+ \frac{\phi^h_{n+\nu,p+\mu}(\ell)\, \phi^d_{p+\mu,s+\mu}(\vec{n}_k)\, \phi^d_{s+\mu,m+\mu}(\vec{n}_j)\, h^{\ell,a}_{n,\nu;p,\mu} d^k_{ps} d^j_{sm} \langle n|\hat{Q}|p\rangle^\mu \langle p|s\rangle^\mu \langle s|m\rangle^\mu}{(\omega_{pn} + \omega_\mu - \omega_\nu)(\omega_{sn} + \omega_\mu - \omega_\nu + \omega)} \Bigg] .$$

Die Summe der Indizes in den Kohärenzfaktoren soll in folgendem Sinne verstanden werden

$$\Phi^{h}_{n+\nu,\,p+\mu} = \Phi^{h}\left(\varepsilon_n+\hbar\omega_\nu,\ \xi_n+\hbar\omega_\nu,\ \varepsilon_p+\hbar\omega_\mu,\ \xi_p+\hbar\omega_\mu\right) \neq \tag{92}$$

$$\neq \Phi^{h}\left(\varepsilon_n,\ \xi_n,\ \varepsilon_p,\ \xi_p\right).$$

(Ungleichheit wegen der nichtlinearen Abhängigkeit der $\Phi^{d,h}$ von der Energie der bogolonischen und quasielektronischen Anregungen.) Die Formel (88) ist eine Verallgemeinerung der Formel von H.A. Kramers und W. Heisenberg (Zitat nach /23/) und Formel (91) entspricht einer Verallgemeinerung der Resultate von Placzek und Albrecht /18, 19/ bei Berücksichtigung der Paarkorrelation der Elektronen und der spezifischen Formen großer flacher Moleküle.

Mit der Voraussetzung, daß die Elektronenterme zentriert und ähnlich sind, was zum Teil schon benutzt wurde (siehe (20)), hat man

$$\left\langle {}^{\nu}_{n} \middle| {}^{\nu}_{m} \right\rangle = 1 \ , \tag{93}$$

und die Formeln (88) und (91) vereinfachen sich etwas. Durch diese Näherung verliert man natürlich die strahlungslosen Übergänge und die Möglichkeit von Übergängen nach höheren Quantenzahlen. (Diese Übergänge führen auf andere Auswahlregeln.) Allerdings sind solche Effekte nicht spezifisch für den Einfluß von Paarkorrelationen und aus diesem Grund machen wir die Voraussetzung (20), (93). Es wird dann

$$\left(C^{jk}\right)_{nm} = \tag{94}$$

$$= \sum_{s} \left[\frac{\Phi^{d}_{n+\nu,\,s+\nu}(\vec{n}_j)\,\Phi^{d}_{s+\nu,\,m+\nu}(\vec{n}_k)\,d^{j}_{ns}\,d^{k}_{sm}}{\omega_{sm}-\omega} + \frac{\Phi^{d}_{n+\nu,\,s+\nu}(\vec{n}_k)\,\Phi^{d}_{s+\nu,\,m+\nu}(\vec{n}_j)\,d^{k}_{ns}\,d^{j}_{sm}}{\omega_{sn}+\omega} \right].$$

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu\mu}_{nm} = \tag{95}$$

$$= \frac{1}{\hbar}\sum_{\substack{p,s\\ \ell,a}}\Bigg[\frac{\Phi^{d}_{n+\nu,p+\nu}\,\Phi^{d}_{p+\nu,s+\nu}\,\Phi^{h}_{s+\nu,m+\mu}(\ell)\,d^{j}_{np}\,d^{k}_{ps}\,h^{\ell,a}_{s,\nu;m,\mu}}{(\omega_{pm}+\omega_{\nu}-\omega_{\mu}-\omega)(\omega_{sm}+\omega_{\nu}-\omega_{\mu})} +$$

$$+\frac{\Phi^{d}_{n+\nu,p+\nu}\,\Phi^{d}_{p+\nu,s+\nu}\,\Phi^{h}_{s+\nu,m+\mu}(\ell)\,d^{k}_{np}\,d^{j}_{ps}\,h^{\ell,a}_{s,\nu;m,\mu}}{(\omega_{pn}+\omega)(\omega_{sm}+\omega_{\nu}-\omega_{\mu})} +$$

$$+\frac{\Phi^{d}_{n+\nu,p+\nu}\,\Phi^{h}_{p+\nu,s+\mu}(\ell)\,\Phi^{d}_{s+\mu,m+\mu}\,d^{j}_{np}\,h^{\ell,a}_{p,\nu;s,\mu}\,d^{k}_{sm}}{(\omega_{pm}+\omega_{\nu}-\omega_{\mu}-\omega)(\omega_{sm}-\omega)} +$$

$$+\frac{\Phi^{d}_{n+\nu,p+\nu}\,\Phi^{h}_{p+\nu,s+\mu}(\ell)\,\Phi^{d}_{s+\mu,m+\mu}\,d^{k}_{np}\,h^{\ell,a}_{p,\nu;s,\mu}\,d^{j}_{sm}}{(\omega_{pn}+\omega)(\omega_{sn}+\omega_{\mu}-\omega_{\nu}+\omega)} +$$

$$+\frac{\Phi^{h}_{n+\nu,p+\mu}(\ell)\,\Phi^{d}_{p+\mu,s+\mu}\,\Phi^{d}_{s+\mu,m+\mu}\,h^{\ell,a}_{n,\nu;p,\mu}\,d^{j}_{ps}\,d^{k}_{sm}}{(\omega_{pn}+\omega_{\mu}-\omega_{\nu})(\omega_{sm}-\omega)} +$$

$$+\frac{\Phi^{h}_{n+\nu,p+\mu}(\ell)\,\Phi^{d}_{p+\mu,s+\mu}\,\Phi^{d}_{s+\mu,m+\mu}\,h^{\ell,a}_{n,\nu;p,\mu}\,d^{k}_{ps}\,d^{j}_{sm}}{(\omega_{pn}+\omega_{\mu}-\omega_{\nu})(\omega_{sn}+\omega_{\mu}-\omega_{\nu}+\omega)}\Bigg].$$

In harmonischer Näherung ist $\langle {}^{\nu'}_{m} | \hat{Q} | {}^{\nu}_{n} \rangle$ durch Formel (69) gegeben. Es sei hier vermerkt, daß man für Frequenzen, die für Oszillatorübergänge auf ein fixiertes elektronisches Niveau Resonanzfrequenzen darstellen, im Prinzip einen Streuquerschnitt für den Ramaneffekt mit wesentlich realistischerem Potential ausrechnen kann. Mit Hilfe quasiklassischer Abschätzungen für die Matrixelemente kann man anharmonische Oszillationen in einem breiten Frequenzband abschätzen. Das alles hat jedoch nur einen Sinn, wenn man über einen konkreten Paarbildungsmechanismus zur Berechnung der Lückenfunktion verfügt.

Da wir uns für den Einfluß von Paarkorrelationen interessieren, beschäftigen wir uns im weiteren nur mit solchen Eigenschaften der Tensoren $\left(C^{jk}\right)_{mn}$ und $\left(C^{jk}\right)^{\nu'\nu}_{mn}$, die spezifisch sind für Systeme mit Paarkorrelationen.

§ 8 Quasiklassische Abschätzung der Übergangsmatrixelemente

Es ist bekannt /35/, daß dort, wo quasiklassische Methoden anwendbar sind, die Matrixelemente nicht bezüglich benachbarter Niveaus der Energie, sondern bezüglich benachbarter Niveaus der radialen Quantenzahlen n maximal sind. Für große flache Moleküle ist die quasiklassische Näherung für die Beschreibung von Effekten, die mit π-Elektronen zu tun haben, aber bei denen die Elektronen nicht auf den niedrigsten Niveaus sitzen, sicher anwendbar. Denn die Genauigkeit dieser Näherung ist nicht proportional $1/n$, wie in vielen Arbeiten unbegründet angenommen wird, sondern proportional zu $1/\pi^2 n^2$ /35/. Selbst bei $n = 1$ haben wir schon eine Genauigkeit, die vom richtigen Wert um allenfalls 10 % abweicht. Dazu bemerken wir, daß die Genauigkeit bei Berücksichtigung der Elektronenpaarbindung mit Hilfe einer Bogoliubovtransformation proportional $1/N_S$ ausfällt, wobei N_S = Zahl der Paare ist /20,36, 37/. In unserem Fall liegt dies zwischen 3 % - 10 % für die Werte $n \geqslant 3$, $N_S \sim 30$ bzw. $n \geqslant 1$, $N_S \sim 10$. Im Vergleich zur Unsicherheit der Bogoliubovtransformation in unserer Arbeit kann die quasiklassische Näherung sicher als ausreichend betrachtet werden.

In Analogie zu /35/ schätzen wir den energetischen Abstand zwischen Niveaus ab, die sich in der radialen Quantenzahl nur um $\delta n \sim 1$ unterscheiden. Dabei wird angenommen, daß die Elektronenstruktur der flachen Moleküle in grober Weise durch ein quasizweidimensionales Potentialtopfmodell (Pfennigmodell) beschrieben werden kann. Nach der Bohrschen Quantisierungsbedingung ist

$$\int p_r \, dr \sim n \,,$$

wo p_r den radialen Impuls darstellt. Differenziert man nach n, so wird

$$1 \sim \int \frac{\partial p_r}{\partial n} dr = \int \frac{\partial p_r}{\partial \xi_n} \cdot \frac{\partial \xi_n}{\partial n} dr \simeq \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \int \frac{dr}{\partial \xi_n / \partial p_r} \simeq$$

$$\simeq \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \int \frac{dr}{v} \sim \frac{\partial \xi_n}{\partial n} \cdot \frac{R}{v} \,.$$

Hier ist ξ_n das Einteilchenenergieniveau und v die Elektronengeschwindigkeit $v = \partial\xi_n/\partial p_r$. Wir führen einen effektiven Radius r_o ein durch

$$r_o = \frac{1}{p_F}$$

mit p_F als Fermiimpuls. Da wir es mit einer quasizweidimensionalen Struktur zu tun haben und daher

$$R \sim r_o\sqrt{N} \quad , \qquad N = \text{Zahl der } \pi\text{-Elektronen}$$

gesetzt werden kann, gilt

$$\frac{v}{R} \sim \frac{p_F v}{N^{1/2}} \sim \frac{\varepsilon_F}{N^{1/2}} \quad .$$

Daher wird

$$\frac{\partial\xi_n}{\partial n} \sim \frac{\varepsilon_F}{N^{1/2}} \quad , \tag{96}$$

oder

$$|\xi_n - \xi_m| \sim \frac{\varepsilon_F}{N^{1/2}} \quad , \text{ denn } \quad |m-n| \sim 1 \; . \tag{97}$$

Die Berechnung von Übergangsmatrixelementen bei einfachen Modellen zeigt, daß der zweidimensionale Topf in Pfennigform in quasiklassischer Näherung praktisch das gleiche Ergebnis liefert.

In Übereinstimmung mit /4/ setzen wir für die Abstände zwischen den angeregten Zuständen

$$\varepsilon_{12} \sim 0{,}5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} \; , \quad \varepsilon_F \sim 10 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} , \quad \Delta \sim 10^4 \text{cm}^{-1} .$$

Für einen typischen Wert von $N \sim 20$ folgt

$$\frac{\varepsilon_F}{N^{1/2}} \sim 2{,}24 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1} \gtrsim 2\Delta \; .$$

Die letzte Relation widerspricht dem Ausdruck (9) in /4/.

Setzen wir für die wahrscheinlichsten Übergänge

$$|\xi_m - \xi_n| \sim 2\Delta ,$$

dann wird mit $\varepsilon = (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}$

$$|\varepsilon_m - \varepsilon_n| \sim 2\Delta \frac{\xi_m + \xi_n}{\sqrt{2}\,(\xi_m^2 + \xi_n^2 + 2\Delta^2)^{1/2}} = 2\Delta K .$$

Hier ist $K < 1$ so, daß

$$|\varepsilon_m - \varepsilon_n| \leqq 2\Delta .$$

Bei nichtresonanter Streuung sollten die Hauptbeiträge gerade die Werte für den Übergang über die Lücke auf das nächste Niveau bzw. die benachbarten Niveaus sein. Das entspricht aber $|\xi_m - \xi_n| \ll 2\Delta$.

Eine gründliche und aufwendige Untersuchung von (91) mit Hilfe der Formeln (31), (81) und (82) und einer quasiklassischen Abschätzung der Matrixelemente /35/ zeigt, daß direkte vibronische Übergänge vom Grundzustand aus verboten sind, daß also solche Niveaus nur über den Umweg einer Quasiteilchenanregung und anschließender Rekombination erreicht werden können. Dies hat Auswirkungen auf den Streutensor für vibronische Übergänge, der obiger Abschätzung zufolge etwa um den Faktor 0,7 verkleinert wird. Entsprechend verringert sich der zugehörige Streuquerschnitt etwa auf die Hälfte. Dies ist dann auch die einzige Änderung, die sich auf der Paarkorrelation auf die Auswahlregeln für den Ramaneffekt auswirkt.

§ 9 Symmetrierelationen und Asymptotik für die elektronische Streuung

Bezüglich des Einflusses der Paarkorrelationen auf die allgemeinen Symmetrieeigenschaften stellt man folgendes fest:

Für $\Delta = 0$ gilt

$$\left(C^{jk}\right)_{nm}(\omega) = \left(C^{kj}\right)_{mn}(-\omega) \quad ; \qquad (99)$$
$$\Delta=0 \qquad\qquad \Delta=0$$

$$\left(C^{jk}\right)_{mm}(\omega) = \left(C^{kj}\right)_{mm}(\omega) \quad ; \qquad (100)$$
$$\Delta=0,\ \Delta\neq 0 \qquad\qquad \Delta=0,\ \Delta\neq 0$$

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu\nu'}_{nm}(\omega) = \left(C^{kj}\right)^{\nu'\nu}_{mn}(-\omega) \quad ; \qquad (101)$$
$$\Delta=0 \qquad\qquad \Delta=0$$

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu\nu'}_{mm}(\omega) = \left(C^{kj}\right)^{\nu\nu'}_{mm}(\omega) \quad ; \qquad (102)$$
$$\Delta=0,\ \Delta\neq 0 \qquad\qquad \Delta=0,\ \Delta\neq 0$$

doch bleiben, wie vermerkt, die Symmetriebeziehungen (100) und (102) auch für $\Delta \neq 0$ erhalten. Dagegen wird die Symmetrie der Tensoren mit verschiedenen Anfangs- und Endzuständen im elektronischen Teil wegen (83) gebrochen. Leider können wir den Asymmetrieindex und, damit verbunden, den Depolarisationsgrad des gestreuten Lichts hier nicht berechnen, da uns ein Modell des Paarbildungsmechanismus fehlt, aus dem allein wir die Abhängigkeit der Lückenfunktion Δ von den räumlichen Richtungen ermitteln könnten. Aber ein wichtiger zu erwartender Effekt besteht in der Brechung der Asymptotik der Streuung bei hohen Frequenzen aufgrund der Symmetriebrechung der Streutensoren wenn man die Anisotropie der Lücke berücksichtigt.

Wir entwickeln den Tensor c^{jk} nach den irreduziblen Teilen

$$C^{jk} = C^{o}\delta_{jk} + C^{jk}_{s} + C^{jk}_{a} \quad . \qquad (103)$$

Dabei ist der skalare Teil

$$C^{o} = \tfrac{1}{3} C^{jj} \quad ; \tag{104}$$

der symmetrische Teil

$$C_s^{jk} = \tfrac{1}{2}\left(C^{jk} + C^{kj}\right) - C^{o}\delta_{jk} \quad ; \tag{105}$$

und der antisymmetrische Teil

$$C_a^{jk} = \tfrac{1}{2}\left(C^{jk} - C^{kj}\right) . \tag{106}$$

Der Anteil, der sich am schwächsten mit der Frequenz ändert, ist der antisymmetrische Teil. Z.B. gilt für reine Elektronenstreuung (vergleiche mit /23/) bei $\Delta = 0$

$$\left(C_a^{jk}\right)_{nm} = \frac{2\omega + \omega_{mn}}{2} \sum_s \frac{d_{ns}^j d_{sm}^k - d_{ns}^k d_{sm}^j}{(\omega_{sm} - \omega)(\omega_{sn} + \omega)} . \tag{107}$$
$\Delta = 0$

Entwickelt man diesen Ausdruck nach $1/\omega$, dann erhält man für $\omega >> \omega_{sm}$ und $\omega >> \omega_{sn}$

$$-\left(C_a^{jk}\right)_{nm} = \frac{1}{\omega}\sum_s \left[d_{ns}^j d_{sm}^k - d_{ns}^k d_{sm}^j\right] + \tag{108}$$
$\Delta = 0$

$$+ \frac{1}{\omega^2}\sum_s \left[\omega_{ns} d_{ns}^j d_{sm}^k - d_{ns}^k \omega_{sm} d_{sm}^j\right] + \ldots$$

Im ersten Glied der Entwicklung können wir sofort die Summe über s ausführen

$$\frac{1}{\omega}\sum_s \left[d_{ns}^j d_{sm}^k - d_{ns}^k d_{sm}^j\right] = \frac{1}{\omega}\left(\hat{d}^j \hat{d}^k - \hat{d}^k \hat{d}^j\right)_{nm} = 0. \tag{109}$$

Es verschwindet, weil $\hat{d}^j$ und $\hat{d}^k$ kommutieren.

Für das zweite Glied der Entwicklung zeigt sich bei Berücksichtigung von

$$\omega_{ns}\, d^j_{ns} = \frac{1}{i}\, \dot{d}^j_{ns}$$

und den Kommutationsregeln zwischen Koordinaten und Impulsen, daß asymptotisch für $\omega \to \infty$ nur der skalare Teil des Streutensors mit $1/\omega^3$ übrigbleibt (siehe /23/)

$$\left(C^{jk}_{\Delta=0}\right)_{nn} = -\frac{Ze^2}{m\omega^2}\,\delta_{jk}\;;\quad \left(C^{jk}_{\Delta=0}\right)_{\substack{m\,n\\ m\neq n}} = 0 \tag{110}$$

Hier ist Z die Gesamtzahl der beteiligten Elektronen im System. Dies Ergebnis entspricht der klassischen Theorie, bei der der differentielle Streuquerschnitt von ω unabhängig ist.

Im Falle $\Delta \neq 0$ ist die schwächste Abhängigkeit von ω wieder mit dem antisymmetrischen Teil des Streutensors verknüpft. Aus (106) und (94) findet man

$$\left(C^{jk}_{a\,\Delta\neq 0}\right)_{nm} = \frac{2\omega + \omega_{mn}}{2} \sum_s \frac{\phi^d_{ns}(\vec{n}_j)\,\phi^d_{sm}(\vec{n}_k)\,d^j_{ns}\,d^k_{sm} - \phi^d_{ns}(\vec{n}_k)\,\phi^d_{sm}(\vec{n}_j)\,d^k_{ns}\,d^j_{sm}}{(\omega_{sm}-\omega)(\omega_{sn}+\omega)} \tag{111}$$

Entwicklung des Tensors nach $1/\omega$ gibt für das erste Glied nach (83)

$$\left(C^{jk}_{a\,\Delta\neq 0}\right)_{nm}(\omega) \sim \tag{112}$$

$$\sim \frac{1}{\omega}\sum_s \left[\phi^d_{ns}(\vec{n}_j)\,\phi^d_{sm}(\vec{n}_k)\,d^j_{ns}\,d^k_{sm} - \phi^d_{ns}(\vec{n}_k)\,\phi^d_{sm}(\vec{n}_j)\,d^k_{ns}\,d^j_{sm}\right] \neq$$

$$\neq 0 \qquad (n \neq m).$$

Der skalare und der symmetrische Teil werden wieder proportional $1/\omega^2$. Im Unterschied zum Fall $\Delta = 0$ ist der symmetrische Teil ungleich Null und liefert aufgrund der Paarkorrelation ebenfalls einen Beitrag proportional $1/\omega^2$.

Es sei hier festgestellt, daß die dominierende asymptotische Abhängigkeit bei hohen Frequenzen proportional $1/\omega$ ist und durch den antisymmetrischen Teil des Streutensors für ungleiche Anfangs- und Endzustände, d.h. für den eigentlichen Ramaneffekt, geliefert wird. Dabei sieht man, daß der Übergang zu den Formeln der klassischen Theorie nur für $\Delta \longrightarrow 0$ möglich ist, und zwar nicht nur für $\omega \to \infty$. Daher ist die Asymptotik mit $1/\omega$ ein rein quantenkooperatives Phänomen aufgrund der Lückenanisotropie. Der differentielle Streuquerschnitt ist jetzt

$$\underset{\Delta \neq 0}{d\sigma} \sim \omega^2 \; ; \qquad \omega >> \omega_{mn} \text{ für alle } m \text{ und } n . \tag{113}$$

§ 10 Rayleigh-Streuung

Die Formeln in den folgenden Paragraphen haben in gewissem Sinne nur qualitativen Charakter, da wir uns zur Abschätzung der Effekte im allgemeinen auf die ersten Glieder bei der Summation über Zwischenzustände beschränken und zudem eine quasiklassische Abschätzung der Matrixelemente benützen. Darüber hinaus ist die Genauigkeit der Formeln für die Resonanzstreuung aufgrund des zu primitiven Modells für die Oszillatoren der Moleküle beschränkt. Der detaillierte Vergleich der Streuquerschnitte bei hohen Frequenzen für die Moleküle mit Paarkorrelationen und ohne Paarkorrelationen ist nur bei Summierung über das konkrete Spektrum möglich. Aus diesem Grund werden die Ausdrücke für $\Delta = 0$ und $\Delta \neq 0$ einzeln aufgeführt. Dasselbe gilt für die Möglichkeit, exakte Ausdrücke für die asymptotischen Streuquerschnitte zu bekommen.

Die quasiklassische Abschätzung (97), die hier ohne Einschränkung möglich ist, zeigt, daß der Hauptbeitrag für die Effekte durch einen Zweiquasiteilchenübergang über die Lücke auf das erste Niveau und einen anschließenden Vibronenübergang auf das nächste Niveau ohne Änderung des Elektronenzustandes geliefert wird. Dabei spielen folgende Ausdrücke eine Rolle:

$$\phi^d_{11} = m_{11} = \left(\frac{\varepsilon_1^2 - \xi_1^2 + \Delta_1^2}{2\varepsilon_1^2} \right)^{1/2} = \frac{\Delta_1}{\varepsilon_1}; \quad 0 \leq m_{11} < 1; \tag{11}$$

$$\phi^h_{11} = n_{11} = \left(\frac{\varepsilon_1^2 + \xi_1^2 - \Delta_1^2}{2\varepsilon_1^2} \right)^{1/2} = \frac{\xi_1}{\varepsilon_1}; \quad 0 < n_{11} \leq 1. \tag{11}$$

Es sei hier vermerkt, daß

$$m_{mm} = \frac{\Delta_m}{\varepsilon_m}; \tag{11}$$

$$n_{mm} = \frac{\xi_m}{\varepsilon_m}; \tag{11}$$

$$m_{mn}=\left(\frac{\Delta_m\Delta_n}{\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{1+\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n}{\Delta_m\Delta_n}+\left(1-\frac{\varepsilon_m\varepsilon_n}{\Delta_m\Delta_n}\right)\sqrt{1-\left(\frac{\varepsilon_m\Delta_n-\varepsilon_n\Delta_m}{\Delta_m\Delta_n-\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^2}\right\}^{1/2} \quad (118)$$

$$m_{mn}\approx\left(\frac{\Delta_m\Delta_n}{\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2};$$

letzteres, wenn m und n sich nicht zu stark voneinander unterscheiden, was den aus der quasiklassischen Abschätzung resultierenden Beschränkungen entspricht.

Analog dazu ist

$$n_{mn}\approx\left(\frac{\xi_m\xi_n}{\varepsilon_m\varepsilon_n}\right)^{1/2}. \quad (119)$$

Im folgenden werden wir die Abhängigkeit der Lücke vom Index des Bogolonzustandes nicht berücksichtigen und daher die Indizes bei Δ weglassen.

Wir erwähnen hier, daß sich die Polarisierbarkeit aus dem Streutensor für $\omega=\omega'$, $\varepsilon_m=\varepsilon_n$ und $\omega_\mu=\omega_\nu$ ergibt. In unserer Näherung ist dieser Fall nicht enthalten, da sich aufgrund der Beschränkung auf die erste Ordnung von $\hat{H}_{eff}$ der Oszillatorzustand bei einem Übergang zufolge der Auswahlregel $\delta\mu=\pm 1$ ändern muß. Das ist natürlich eine Folge der Verwendung zentrierter und ähnlicher Oszillatoren. Daher ist die Polarisierbarkeit erst bestimmbar durch den Tensor der reinen elektronischen Streuung in zweiter Ordnung Störungstheorie, was schon in /4/ untersucht wurde. Eine Berücksichtigung der elektron-vibronischen Wechselwirkung für die Polarisierbarkeit in dritter Ordnung ist ein anderes Problem, das gelöst werden kann, wenn man auf die Voraussetzung der "Zentrierung" in den elektronischen Termen verzichtet. Die Resultate in /4/ müssen jedoch verbessert werden, da dort die Lückenanisotropie nicht berücksichtigt ist:

Die Polarisierbarkeit des m-ten Zustands ist α^m_{jk},

$$\alpha_{jk}^{m} = \left(C^{jk}\right)_{m\,m} =$$

$$= \sum_{s}\left[\frac{1}{\omega_{sm}^{j} - \omega - \frac{i}{2}\Gamma_s} + \frac{1}{\omega_{sm}^{k} + \omega + \frac{i}{2}\Gamma_s}\right] m_{ms}(\vec{n}_j)\, m_{sm}(\vec{n}_k)\, d_{ms}^{j}\, d$$

$$= \sum_{s} \frac{\omega_{sm}^{j} + \omega_{sm}^{k}}{\omega_{sm}^{j}\omega_{sm}^{k} - \omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_s^2} \left(\frac{\varepsilon_m^j \varepsilon_s^j - \xi_m \xi_s + \Delta^{j\,2}}{2\varepsilon_m^j \varepsilon_s^j}\right)^{1/2} \left(\frac{\varepsilon_m^k \varepsilon_s^k - \xi_m \xi_s + \Delta^{k\,2}}{2\varepsilon_m^k \varepsilon_s^k}\right)^{1/2} d$$

$$\approx \sum_{s} \frac{\varepsilon_s^j + \varepsilon_m^j + \varepsilon_s^k + \varepsilon_m^k}{\left(\varepsilon_s^j + \varepsilon_m^j\right)\left(\varepsilon_s^k + \varepsilon_m^k\right) - \omega^2 + \frac{1}{4}\Gamma_s^2} \left(\frac{\Delta_s^j \Delta_m^j \Delta_s^k \Delta_m^k}{\varepsilon_s^j \cdot \varepsilon_m^j \cdot \varepsilon_s^k \cdot \varepsilon_m^k}\right) d_{ms}^{j}\, d_{sm}^{k}$$

Hier ist Γ_s die Lorenz'sche Breits des Niveaus S .

Die Formel (15) aus /4/ bekommt man nur, wenn $\vec{e}$ und $\vec{e}'$ in der Molekülebene liegen, das Molekül isotrop bezüglich des Azimutwinkels ist und sofern man Resonanzeffekte vernachlässigt.

§ 11 Streuung bei niedrigen Frequenzen

Es sei

$$\omega < \omega^a \ll \omega_e$$

$$\hbar\omega_e = \mathcal{E}_{n+1} - \mathcal{E}_n \qquad (120)$$

Hier sind ω^a die vibronischen Frequenzen für die Normalkoordinaten a und ω_e die Frequenzen der elektronischen Übergänge. In diesem Fall ändern sich wegen zu geringer Anregungsenergie die Bogolonenzustände nicht. Der Energiesatz lautet

$$\omega_\nu - \omega_\mu + \omega' - \omega = 0 \ ,$$

alle Frequenzen sind dabei positiv, d.h.

$$\omega' = \omega + \omega_\mu - \omega_\nu > 0 \ , \quad \omega + \omega_\mu > \omega_\nu \ .$$

Aus dem Grunde, daß $\omega < \omega^a$, folgt $\omega_\mu > \omega_\nu$ und $\omega' > \omega$. Bei niedrigen Frequenzen hat man also nur den antistokesschen Teil [+)] des Streutensors (in der Näherung zentrierter und ähnlicher Terme).

Bei $\Delta = 0$ wird $\mathcal{E}_n = \xi_n$ und der Streutensor lautet dann

---

+) Der stokessche Teil gehört zu $\omega > \omega'$. Antistokesscher Teil des Streutensors heißt derjenige Teil, der zu $\omega < \omega'$ gehört.

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu,\nu-1}_{\substack{\Delta=0\\ 0\,0}} = \sum_{\substack{p,\,s,\\ l,\,a}} \left(\frac{\hbar\nu}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \left\{ \frac{d^j_{op}\, d^k_{ps}\, h^{l,a}_{s0}}{[\xi_p - \xi_0 + \omega][\xi_s - \xi_0 - \omega^a]} + \right. \tag{121}$$

$$\left. + \frac{h^{l,a}_{op}\, d^j_{ps}\, d^k_{s0}}{[\xi_s - \xi_0 + \omega^a + \omega][\xi_p - \xi_0 + \omega^a]} + \frac{d^j_{op}\, h^{l,a}_{ps}\, d^k_{s0}}{[\xi_s - \xi_0 + \omega^a + \omega][\xi_p - \xi_0 + \omega]} \right\}.$$

Benützen wir die quasiklassische Abschätzung für die Übergangsmatrixelemente (97), berücksichtigen $d_{pp}=0$, $h^{l,a}_{pp}\neq 0$ und vernachlässigen $\hbar\omega^a$ gegen die Differenz der Elektronenenergien, dann wird

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu,\nu-1}_{\substack{\Delta=0\\ \omega<\omega^a\\ 0\,0}} = \sum_{a,\,l} \left(\frac{\hbar\nu}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{d^j_{o1}\, d^k_{10}}{[\xi_1 - \xi_0 + \hbar\omega]} \left\{ \frac{2h^{l,a}_{oo}}{\xi_1 - \xi_0} + \frac{h^{l,a}_{11}}{\xi_1 - \xi_0 + \hbar\omega} \right\}. \tag{122}$$

Da $\omega < \omega^a \ll \xi_1 - \xi_0$, und wir für die folgende Abschätzung annehmen wollen, daß alle $M_a\omega^a$ gleich sind, finden wir

$$\left(C^{jk}\right)^{\nu,\nu-1}_{\substack{\Delta=0\\ \omega<\omega^a\\ 0\,0}} = \left(\frac{\hbar\nu}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{d^j_{o1}\, d^k_{10} \sum_{l,a} \left(2h^{l,a}_{oo} + h^{l,a}_{11}\right)}{\left(\xi_1 - \xi_0\right)^2}, \tag{123}$$

und entsprechend für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$d\sigma(\omega < \omega^a) = \qquad (124)$$
$$\Delta = 0$$

$$= \frac{\omega(\omega+\omega^a)^3}{c^4} \cdot \frac{\hbar_m}{2M_a\omega^a} \cdot \frac{\left|\sum_{l,a}(2h_{00}^{l,a} + h_{11}^{l,a})\right|^2 \left(\vec{d}\vec{e}'\right)_{01}^2 \left(\vec{d}\vec{e}\right)_{10}^2}{(\xi_1 - \xi_0)^4} do'.$$

Benützen wir jetzt für $\Delta \neq 0$ die Korrelationsfaktoren

$$m_{11} = \frac{\Delta}{\varepsilon_1} \; ; \; n_{00} = 0 \; ; \; n_{11} = \frac{\xi_1}{\varepsilon_1} \; ; \qquad \text{sowie} \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \Delta$$

dann wird bei Berücksichtigung der Lückenanisotropie

$$d\sigma(\omega < \omega^a)_{\Delta \neq 0} = \frac{\omega(\omega+\omega^a)^3}{c^4} \cdot \frac{\hbar_m}{2M_a\omega^a} \cdot \frac{\xi_1^2 \left|\sum_{l,a} h_{11}^{l,a}\right|^2 \left(\vec{d}\vec{e}'\right)_{-2,1}^2 \left(\vec{d}\vec{e}\right)_{1,-2}^2}{\varepsilon_1(\vec{e}')\,\varepsilon_2(\vec{e}')\,\varepsilon_1(\vec{e})\,\varepsilon_2(\vec{e})\,\varepsilon_1^2(l)} do' \qquad (125)$$

Man sieht, daß auch hier die Lückenanisotropie eine wichtige Rolle spielt. Wenn die $\vec{e}$ und $\vec{e}'$ in der Molekülebene liegen und wir für die Vibronenanregungen nur die longitudesiale Richtung heranziehen, dann vereinfacht sich die Formel für den Querschnitt auf

$$d\sigma(\omega < \omega^a)_{\Delta \neq 0} = \frac{\omega(\omega+\omega^a)^3}{c^4} \cdot \frac{\hbar_m}{2M_a\omega^a} \cdot \frac{\xi_1^2 \left|\sum_{l,a} h_{11}^{l,a}\right|^2 \left(\vec{d}\vec{e}'\right)_{-2,1}^2 \left(\vec{d}\vec{e}\right)_{1,-2}^2}{\left(\xi_1^2 + \Delta_{11}^2\right)^2 \left(\xi_2^2 + \Delta_{11}^2\right)} do' \qquad (126)$$

Die Formeln (124) und (126) sind noch zu kompliziert, um verglichen werden zu können. Deshalb machen wir eine primitive Abschätzung durch eine weitere Vernachlässigung, bei der wir in der Summe über die Oszillatoren nur eine Normalkoordinate beibehalten wollen. Sei $\xi_1 \ll \Delta_{\parallel}$ und $\xi_2 \ll \Delta_{\parallel}$, $\xi_0 = 0$ und vernachlässigen wir den Unterschied zwischen den Matrixelementen für Elektronen- und Lochübergängen, dann wird ganz grob

$$\frac{d\sigma\left(\begin{smallmatrix}\omega < \omega^a \\ \Delta_{\parallel} \neq 0\end{smallmatrix}\right)}{d\sigma\left(\begin{smallmatrix}\omega < \omega^a \\ \Delta_{\parallel} = 0\end{smallmatrix}\right)} = \left(\frac{\xi_1}{\Delta_{\parallel}}\right)^6 \cdot \frac{1}{\left(2\,\frac{h^a_{00}}{h^a_{11}} + 1\right)^2} < 0{,}004 \,. \quad (1$$

Man muß jedoch berücksichtigen, daß die Relation (127) wesentlich größer ausfallen kann, wenn man die Streuung der Wellen senkrecht zur Molekülfläche und die Wechselwirkung mit Queroszillatoren hinzunimmt. Für $\omega \to 0$ geht $d\sigma(\omega) \underset{\Delta \neq 0, \Delta = 0}{\to} 0$, und zwar in beiden Fällen $\Delta = 0$ und $\Delta \neq 0$. Es ist leicht zu sehen, daß für $\omega \to 0$ nur der skalare und der symmetrische Teil der reinen elektronischen Rayleigh-Streuung gegen einen endlichen Limes gehen. Beim Ramaneffekt auf Oszillationen bekommt man einen endlichen Lime nur für ein Modell mit nichtzentrierten und nichtähnlichen Termen. Außerdem wird in diesem Fall der stokessche Teil des Streutensors ebenfalls einen Beitrag für den Streuquerschnitt liefern. Auch die Resultate (124) - (126) ändern sich bei korrekter Einführung eines nichtadiabatischen Operators (9) - (11).

Noch eine Bemerkung: In den endgültigen Formeln für die Tensoren und Streuquerschnitte darf man nicht zum Limes $\Delta \longrightarrow 0$ übergehen. Denn in diesem Fall kommt noch ein Beitrag von ganz anderen Kohärenzfaktoren, nämlich von l_{mn} anstelle von m_{mn} ins Spiel. Für $\Delta \longrightarrow 0$ geht $l_{mn} \longrightarrow n_{mn} \longrightarrow 1$, und genau darauf muß man beim Grenzübergang $\Delta \longrightarrow 0$ achten (siehe (82)).

§ 12 Nichtresonante Streuung im mittleren Frequenzbereich

Es sei

$$\omega \ll \omega_e ; \qquad \omega > \omega^a \quad \text{oder} \quad \omega < \omega^a \tag{128}$$

$$\text{aber} \quad \omega \neq \omega^a ,$$

d.h. es soll keine Resonanz vorliegen. In diesem Fall nehmen sowohl stokessche wie antistokessche Komponenten an der Streuung teil. Nehmen wir an, daß zumindest die ersten Oszillationsniveaus besetzt sind. Dann wird für $\Delta = 0$

$$C^{jk}_{\Delta=0} = \left(\frac{\hbar}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \left\{ \sum_{l,a} \frac{d^j_{01} d^k_{10}}{\xi_1 - \xi_0 + \hbar\omega} \left[\frac{2h^{l,a}_{00}}{\xi_1 - \xi_0} + \frac{h^{l,a}_{11}}{\xi_1 - \xi_0 + \hbar\omega} \right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{l,a} \frac{d^k_{01} d^j_{10}}{\xi_1 - \xi_0 - \hbar\omega} \left[\frac{2h^{l,a}_{00}}{\xi_1 - \xi_0} + \frac{h^{l,a}_{11}}{\xi_1 - \xi_0 - \hbar\omega} \right] \right\} . \tag{129}$$

Wie früher sei $\hbar\omega \ll \xi_1 - \xi_0$

$$d\sigma_{\Delta=0} = \frac{\hbar}{2M_a\omega^a} \cdot \frac{\left| \sum_{l,a} (2h^{l,a}_{00} + h^{l,a}_{11}) \right|^2}{(\xi_1 - \xi_0)^4} \left(\vec{d}\vec{e}'\right)^2_{01} \left(\vec{d}\vec{e}\right)^2_{10} \times$$

$$\times \omega(\omega + \omega^a)^3 \left[1 + \frac{(\omega - \omega^a)^3}{(\omega + \omega^a)^3} \times \Theta(\omega - \omega^a) \right] do' . \tag{130}$$

Hier ist $\Theta(\omega - \omega^a)$ die Tetafunktion .

$$\frac{d\sigma_{\Delta=0}(\omega \ll \omega_e)}{d\sigma_{\Delta=0}(\omega < \omega^a)} = \left[1 + \left(\frac{\omega-\omega^a}{\omega+\omega^a}\right)^3 \Theta(\omega-\omega^a)\right]. \qquad (132$$

Ganz analog ist

$$d\sigma_{\Delta\neq 0}(\omega \ll \omega_e) = \left[1 + \left(\frac{\omega-\omega^a}{\omega+\omega^a}\right)^3 \Theta(\omega-\omega^a)\right] d\sigma_{\Delta\neq 0}(\omega < \omega^a), \qquad (132$$

(siehe (125), (126)), und für das Verhältnis der Querschnitte

$$\frac{d\sigma_{\Delta\neq 0}}{d\sigma_{\Delta=0}}$$

gilt bei denselben Vereinfachungen wiederum die Formel (127).

Für $\omega > \omega_e$ kommen auch höhere Niveaus ins Spiel. Die Ausdrücke für die Streuquerschnitte werden umfangreicher als (125) und (126), doch ändert sich das qualitative Bild nicht, mit Ausnahme der Tatsache, daß bei Streuung auf höhere Niveaus Glieder von Bedeutung werden, die die Faktoren 1_{mn} enthalten. Es versteht sich, daß der Einfluß der Lücke dabei abnimmt.

§ 13 Streuung bei hohen Frequenzen

Es sei $\omega \gg \omega_e$.

Für den Fall $\Delta = 0$ haben wir

$$\left(C^{jk}\right)^{\lambda',\lambda'-1}_{00} = \left(\frac{\hbar\lambda'}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \sum_{\substack{p,s,\\ l,a}} \left\{ \frac{d^{\,j}_{op}\, d^{\,k}_{ps}\, h^{l,a}_{so}}{\hbar\omega(\xi_s - \xi_o)} + \frac{h^{l,a}_{op}\, d^{\,j}_{ps}\, d^{\,k}_{so}}{\hbar\omega(\xi_p - \xi_o)} + \right.$$

$$+ \frac{1}{\hbar^2\omega^2}\, d^{\,j}_{op}\, h^{l,a}_{ps}\, d^{\,k}_{so} + \frac{1}{\hbar^2\omega^2}\, d^{\,k}_{op}\, h^{l,a}_{ps}\, d^{\,j}_{so} -$$

$$\left. - \frac{h^{l,a}_{op}\, d^{\,k}_{ps}\, d^{\,j}_{so}}{\hbar\omega(\xi_p - \xi_o)} - \frac{d^{\,k}_{op}\, d^{\,j}_{ps}\, h^{l,a}_{so}}{\hbar\omega(\xi_s - \xi_o)} \right\} . \qquad (133)$$

Unter der Summe kann man die "stummen Indizes" p und s vertauschen. Macht man dies für die beiden letzten Glieder, dann heben sich erstes und fünftes sowie zweites und sechstes Glied gegeneinander weg.

$$\left(C^{jk}\right)^{\lambda',\lambda'-1}_{00} = \left(\frac{2\hbar\lambda'}{M_a\omega^a}\right)^{1/2} \sum_{\substack{p,s,\\ l,a}} \frac{1}{\hbar^2\omega^2}\, d^{\,j}_{op}\, h^{l,a}_{ps}\, d^{\,k}_{so} =$$

$$= \left(\frac{2\hbar\lambda'}{M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \sum_{l,a} \left(\hat{d}^{\,j}\, \hat{h}^{l,a}\, \hat{d}^{\,k}\right)_{00} . \qquad (134)$$

$$d\sigma(\omega \gg \omega_e)_{\Delta=0} = \frac{2\lambda'}{M_a\omega^a\hbar^3} \left| \sum_{l,a} \left(\hat{d}^{\,j}\, \hat{h}^{l,a}\, \hat{d}^{\,k}\right)_{00} e'_k\, e_j \right|^2 do' \qquad (135)$$

Für $\Delta = 0$ wird der Querschnitt für den Ramaneffekt bezüglich der Oszillationen genauso unabhängig von der Frequenz wie der rein elektronische (siehe (110)). Aus diesem Grund vergleichen wir für hohe Frequenzen die Streutensoren für Oszillationen und Elektronen:

$$\frac{C^{jk}_{vibr}}{C^{jk}_{El}} \sim \frac{\sum_{l,a} \left(\hat{d}^j \hat{h}^{l,a} \hat{d}^k\right)_{oo}}{M_a^{1/2} (\omega^a)^{1/2} \hbar^{3/2}} \cdot \frac{m}{Ze^2} \qquad (1$$

Hier ist Z die Zahl der Elektronen im System, e die Elektronenladung und m die Elektronenmasse.

$$h^{l,a} \sim \frac{\partial H_o}{\partial q_a} \sim \frac{U}{N \cdot q} = \frac{U}{R} \cdot \frac{R}{N \cdot q} \quad . \qquad (1$$

Hier ist U die potentielle Energie, q_a die Oszillatoramplitude, R der Molekülradius und N die Zahl der Oszillatorfreiheitsgrade. Weiter ist

$$|\vec{d}| = \left|\sum_d e_d \vec{r}_d\right| \sim Z^{1/2} e R \, .$$

Nach dem Virialtheorem wird

$$U \sim E_{kin} \sim \hbar \omega_e \, , \qquad (1$$

und daher

$$\frac{C^{jk}_{vibr}}{C^{jk}_{El}} \sim \frac{R^2 U m}{\hbar^{3/2} M_a^{1/2} (\omega^a)^{1/2} q} = \frac{R^2 \omega_e m}{\hbar^{1/2} M_a^{1/2} (\omega^a)^{1/2} \cdot q} \, ;$$

$$q \sim \left(\frac{\hbar}{M_a \omega^a}\right)^{1/2} \, ;$$

$$\frac{C^{jk}_{vibr}}{C^{jk}_{El}} \simeq \frac{R^2 \omega_e m}{\hbar} \, .$$

Offensichtlich kann man einen Lokalisationsradius des Elektrons einführen:

$$r_e \sim \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_e}} \quad ,$$

dann gilt

$$\frac{C^{jk}_{vibr}}{C^{jk}_{el}} \sim \frac{R^2}{r_e^2} \gg 1 \quad , \tag{139}$$

d.h. bei hohen Frequenzen ist für $\Delta = 0$ der Beitrag der Oszillatorübergänge für die Streuung größer oder zumindest von gleicher Ordnung wie der der Elektronen.

Für $\Delta \neq 0$ wird mit Berücksichtigung der Auswahlregeln bei den quasiklassischen Matrixelementen

$$\left(C^{jk}\right)^{\mu,\mu-1}_{00} = \left(\frac{\hbar\mu}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \sum_{\substack{p,s,\\ l,a}} \left\{ - \frac{m_{1p}(\vec{n}_j)\, l_{ps}(\vec{n}_k)\, p_{s1}(l)\, d^{j}_{-1p}\, d^{k}_{ps}\, h^{l,a}_{s,-1}}{\hbar\omega\,(\varepsilon_s + \varepsilon_1)} + \right. \tag{140}$$

$$+ \frac{m_{1p}(\vec{n}_k)\, l_{ps}(\vec{n}_j)\, p_{n1}(l)\, d^{k}_{-1p}\, d^{j}_{ps}\, h^{l,a}_{s,-1}}{\hbar\omega\,(\varepsilon_s + \varepsilon_1)} + \frac{m_{1p}(\vec{n}_j)\, n_{ps}(l)\, m_{s1}(\vec{n}_k)\, d^{j}_{-1,p}\, h^{l,a}_{ps}\, d^{k}_{s,-1}}{\hbar^2\omega^2} +$$

$$+ \frac{m_{1p}(\vec{n}_k)\, n_{ps}(l)\, m_{s1}(\vec{n}_j)\, d^{k}_{-1p}\, h^{l,a}_{ps}\, d^{j}_{s,-1}}{\hbar^2\omega^2} - \frac{p_{1p}(l)\, l_{ps}(\vec{n}_j)\, m_{s1}(\vec{n}_k)\, h^{l,a}_{-1,p}\, d^{j}_{ps}\, d^{k}_{s,-1}}{\hbar\omega\,(\varepsilon_p + \varepsilon_1)} +$$

$$\left. + \frac{p_{1p}(l)\, l_{ps}(\vec{n}_k)\, m_{s1}(\vec{n}_j)\, h^{l,a}_{-1,p}\, d^{k}_{ps}\, d^{j}_{s,-1}}{\hbar\omega\,(\varepsilon_p + \varepsilon_1)} \right\} .$$

Bei Umbenennung der Indizes $p \rightleftarrows s$ in den letzten beiden Gliedern zeigt sich wieder, daß sich das erste und sechste sowie das zweite und fünfte gegenseitig kompensieren. Vertauscht man auch die stummen Indizes unter der Summe im vierten Glied, dann finden wir

$$\left(C^{jk}_{\Delta\neq 0}\right)^{\ell',\ell-1}_{00} = \left(\frac{2\hbar\ell}{M_a\omega^a}\right)^{1/2} \sum_{\substack{p,s,\\ \ell,a}} \frac{1}{\hbar^2\omega^2} m_{\ell p}(\vec{n}_j) n_{ps}(\ell) m_{s1} d^{j}_{-1,p} h^{\ell,a}_{ps} d^{k}_{s,-1} \approx$$

$$\approx \left(\frac{2\hbar\ell}{M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \sum_{\substack{p,s,\\ \ell,a}} \left(\frac{\Delta^2(\vec{n}_j)\xi_p\xi_s\Delta^2(\vec{n}_k)}{\varepsilon_1(\vec{n}_j)\varepsilon_p(\vec{n}_j)\varepsilon_p(\ell)\varepsilon_s(\ell)\varepsilon_s(n_k)\varepsilon_1(\vec{n}_k)}\right)^{1/2} d^{j}_{-1,p} h^{\ell,a}_{p,s} d^{k}_{s,-1} \qquad (141)$$

Da die Asymptotik des Streutensors bezüglich der Oszillatoren proportional $1/\omega^2$ ist, gibt im Falle $\Delta \neq 0$ bei hohen Frequenzen die rein elektronische Streuung bei ungleichen Anfangs- und Endzuständen den Hauptbeitrag (siehe (112) und (113)).

Entsprechend (141) ist der Querschnitt

$$\frac{d\sigma}{\Delta\neq 0} = \frac{2\ell}{M_a\hbar^3\omega^a} \left| \sum_{\substack{p,s,\\ \ell,a}} \left(\frac{\Delta^2(\vec{n}_j)\xi_p\xi_s\Delta^2(\vec{n}_k)}{\varepsilon_1(\vec{n}_j)\varepsilon_p(\vec{n}_j)\varepsilon_p(\ell)\varepsilon_s(\ell)\varepsilon_s(\vec{n}_k)\varepsilon_1(\vec{n}_k)}\right)^{1/2} \times \right. \qquad (142)$$

$$\left. \times\, d^{j}_{-1,p} h^{\ell,a}_{p,s} d^{k}_{s,-1}\, e'_k e_j \right|^2 do'$$

Wie früher spielt die Lückenanisotropie eine wesentliche Rolle:

$$\varepsilon_p^2(\vec{n}_j) = \xi_p^2 + \Delta^2(\vec{n}_j) \,.$$

§ 14 Resonanzstreuung

Betrachten wir die Resonanz bezüglich eines Bogolonenniveaus

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{m0} \begin{cases} \varepsilon_1 + \varepsilon_2\,,\ m = 1 \\ \varepsilon_m + \varepsilon_1\,,\ m \neq 1 \end{cases} \text{wenn } \Delta \neq 0 \qquad \xi_m - \xi_0 \quad \text{wenn } \Delta = 0$$

Die Anfangs- und Endzustände seien beide mit dem Grundzustand identisch, und es sei Γ_m die natürliche Linienbreite des Niveaus, die wir in der üblichen Weise einführen (siehe z.B. /23/). In den Summen über die Zwischenzustände kann man alle nichtresonanten Glieder weglassen. Betrachten wir zuerst die Resonanz für den stokesschen Teil des Streutensors.

$$\left(C^{jk}\right)_{00}^{l,l+1} =$$

$$= \sum_{l,a} \left(\frac{\hbar(l+1)}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \left\{ \frac{m_{1m}(\vec{n}_j)\, m_{m1}(n_k)\, n_{11}(l)\, d^{j}_{-1,m}\, d^{k}_{m,-1}\, h^{l,a}_{11}}{\left(\varepsilon_m + \varepsilon_1 + \hbar\omega^a - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m\right)\hbar\omega^a} + \right. \tag{143}$$

$$+ \frac{n_{11}(l)\, m_{1m}(\vec{n}_j)\, m_{m1}(\vec{n}_k)\, h^{l,a}_{11}\, d^{j}_{-1,m}\, d^{k}_{m,-1}}{(-1)\hbar\omega^a\left(\varepsilon_m + \varepsilon_1 - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m\right)} +$$

$$\left. + \frac{m_{1m}(\vec{n}_j)\, n_{mm}(l)\, m_{m1}(\vec{n}_k)\, d^{j}_{-1,m}\, h^{l,a}_{mm}\, d^{k}_{m,-1}}{\left(\varepsilon_m + \varepsilon_1 + \hbar\omega^a - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m\right)\left(\varepsilon_m + \varepsilon_1 - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m\right)} \right\};$$

$$\left(C^{jk}\right)^{\mu,\mu+1}_{00} = \qquad (1$$

$$m \neq 1$$

$$= \sum_{l,a} \left(\frac{\hbar(\mu+1)}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{m_{1m}(\vec{n}_i)\, m_{m1}(\vec{n}_k)\, d^j_{-1,m}\, d^k_{m,-1} \left[n_{mm}(\ell) h^{l,a}_{mm} - n_{11}(\ell) h^{l,a}_{11}\right.}{(\varepsilon_m + \varepsilon_1 + \hbar\omega^a - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m)(\varepsilon_m + \varepsilon_1 - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma_m)}$$

$$\left(C^{jk}\right)^{\mu,\mu+1}_{00} =$$

$$m = 1$$

$$= \sum_{l,a} \left(\frac{\hbar(\mu+1)}{2M_a\omega^a}\right)^{1/2} \frac{m_{12}(\vec{n}_i)\, m_{21}(\vec{n}_k)\, d^j_{-1,2}\, d^k_{2,-1} \left[n_{11}(\ell) h^{l,a}_{11} - n_{22}(\ell) h^{l,a}_{22}\right.}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \hbar\omega^a - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma)(\varepsilon_2 + \varepsilon_1 - \hbar\omega - \frac{i}{2}\Gamma)}$$

Der Tensor der Resonanzstreuung auf Elektronenniveaus mit zusammenfallenden Anfangs- und Endzuständen mit Berücksichtigung von Oszillationsanregungen nur auf einem Elektronenniveau wird bezüglich der Raumindizes symmetrisch.

$$C^{jk}_{res} = C^{kj}_{res} \; . \qquad (1$$

Der entsprechende Querschnitt ist

$$d\sigma_{res} = \qquad (1$$

$$\Delta \neq 0$$

$$= \frac{\omega(\omega-\omega^a)^3 \frac{\hbar(\mu+1)}{2M_a|\omega^a|} \left| m_{1m}(\vec{n}_i)\, m_{m_1}(\vec{n}_k)\, d^j_{-1,m}\, d^k_{m,-1}\, e'_j e_k \right|^2}{\left[(\varepsilon_m + \varepsilon_1 + \hbar\omega^a - \hbar\omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_m^2\right]\left[(\varepsilon_m + \varepsilon_1 - \hbar\omega)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_m^2\right]} \times$$

$$\times \left| \sum_{l,a} \left[n_{mm}(\ell) h^{l,a}_{mm} - n_{11}(\ell) h^{l,a}_{11} \right] \right|^2 d\sigma' ;$$

$$n_{mm} \simeq \frac{\xi_m}{\varepsilon_m} \; ; \quad n_{11} \simeq \frac{\xi_1}{\varepsilon_1} \; .$$

Für die Faktoren m_{mn} muß man jedoch einen exakten Ausdruck benützen, da der Übergang durch eine scharfe Resonanz bestimmt wird. Eine Abschätzung der Matrixelemente genügt hier nicht. Man sieht, daß die Resonanzlinie aus zwei auf den Abstand ω^a auseinandergezogene lorentzförmigen "peaks" besteht. Das wurde auch beobachtet /38/.

Den Ausdruck für den Resonanzquerschnitt für antistokessche Streuung bekommt man aus (146) durch den Austausch

$$\omega^a \longrightarrow -\omega^a \tag{147}$$

und Berücksichtigung der Änderung der Besetzungsdichte für die Oszillationsniveaus $\nu+1$. Im Fall $\Delta = 0$ lautet der stokessche Teil der Resonanzstreuung

$$\left(\frac{d\sigma_{res}}{\Delta=0}\right) = \frac{\omega(\omega-\omega^a)^3 \frac{\hbar(\nu+1)}{2M_a|\omega^a|} (\vec{d}\vec{e}')^2_{om} (\vec{d}\vec{e})^2_{mo} \left|\sum_{l,a}\left[h^{l,a}_{mm} - h^{l,a}_{oo}\right]\right|^2}{\left[\left(\xi_m - \xi_o + \hbar\omega^a - \hbar\omega\right)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_m^2\right]\left[\left(\xi_m - \xi_o - \hbar\omega\right)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_m^2\right]} \, do' \tag{148}$$

Hier zeigt sich, daß in erster Ordnung Störungstheorie nach $\dot{H}_{eff}$ keine reine Oszillatorresonanz möglich ist.

Was die Resonanzfluoreszenz, d.h. die reine elektronische Resonanz betrifft, so erhält man sie nur aus dem Ausdruck für den Polarisationstensor, jedoch nicht im Ramaneffekt (siehe letzte Formel aus § 10).

Der Tensor der Resonanzstreuung auf die Oszillatoren bei Änderung des Elektronenzustands (d.h. bei nichtzentrierten, aber ähnlichen Termen) wird in Übereinstimmung mit /39/ antisymmetrisch. Aber die Berechnung des Antisymmetriegrades auch in harmonischer Näherung erfordert eine detaillierte Berücksichtigung der Energieflächen der Elektronen.

§ 15 Diskussion

Am Ende der Arbeit, verehrter Leser, ist es klar, daß die rigorose mikroskopische Beschreibung des Einflusses der Paarkorrelation der π -Elektronen auf den Ramaneffekt bei flachen Makromolekülen leider außerhalb des Rahmens dieser Arbeit geblieben ist. Wir sind der Meinung, das Wichtigste bei einer solchen Beschreibung wäre die echt mikroskopische Untersuchung der Attraktivitätsmechanismen, eine befriedigende Entwicklung des Modells der Moleküle, die Erforschung des Problems der Stabilität der molekularischen Strukturen und eine mikroskopische Beschreibung des Bindungsproblems der π -Elektronen auf der Basis der Schrödingergleichung mit hinreichend realen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.

Zur Verwirklichung dieses Programms fehlt uns jedoch die grundlegende Theorie der adiabatischen Näherung und die Lösungsmethode der Schrödingergleichung für den Fall, daß die Lösungen nicht analytisch von dem Wechselwirkungspotential abhängig sind. Das genau betrifft wiederum das allgemeine Bindungsproblem. Diese fehlenden Grundlagen sind aber nötig nicht nur für eine Theorie der Moleküle, sondern auch für eine allgemeine Vielteilchentheorie, genauer: für die Festkörperphysik und für die Theorie der kondensierten Materie überhaupt. Einen Versuch der Formulierung dieser Probleme machen wir in sehr vereinfachter Form in den Appendizes A und B.

In dieser Situation bedienen wir uns, wie bereits oben gesagt, statt einer rigorosen einer phänomenologischen, durch mehrere Experimente nahegelegten Beschreibung (siehe Einleitung), mit deren Hilfe wir auf der Basis der zeitabhängigen Störungstheorie die Formeln für die Streutensoren des Ramaneffektes bekommen. Dabei sind zur Vereinfachung zusätzliche Annahmen über die Molekülstruktur gemacht worden, die jedoch von dem Einfluß der Paarkorrelation unabhängig sind. Für die Beschreibung der eigentlichen Paarkorrelation übernehmen wir das BCS-Bogoliubov-Beljajev-Modell, aber unter formaler Berücksichtigung der Lückenanisotropie, die wegen der spezifischen Form des Moleküls wesentlich sein sollte.

Bei der Anwendung der Bogoliubov-Transformation und unter Berücksichtigung der endlichen Lorenz 'schen Breite der Quasiteilchenniveaus bekommen wir eine Verschiebung des Grundzustandes der optischen Vibronen (Phononen) mit Quasiimpuls = 0 wegen des Einflusses der Elektronenpaarkorrelation von der Art der Supraleitung. Mit Hilfe einer Abschätzung wird gezeigt, daß man bei reinen Metallen diesen Effekt normalerweise vernachlässigen kann, bei unseren Molekülen jedoch erhält man im Prinzip beobachtbare Werte. Man könnte es bei Übergängen optischer Vibronen (Phononen) vom Zustand mit einem Quasiimpuls = 0 zu einem solchen $\neq$ 0 oder bei einem entsprechenden Elektron-Vibronen-Stoßprozeß beobachten.

Weiterhin ist die interessante Voraussage einer Brechung der Symmetrie der Streutensoren möglich, die zu einer qualitativen Änderung der Asymptotik der Lichtdispersion bei hohen Frequenzen führt. Der asymptotische Ausdruck für den Streutensor ist proportional $1/\omega$ für $\Delta \neq 0$ statt $1/\omega^2$ für $\Delta = 0$.

Die Polarisierbarkeit bei flachen Makromolekülen wurde in /4/ untersucht. Wir bringen eine Verbesserung dieser Untersuchung, indem wir zusätzlich die Lückenanisotropie berücksichtigen.

Für Ramanstreuung bei niedrigen und mittleren Frequenzen bieten wir mit Hilfe der quasiklassischen Abschätzung der Übergangsmatrixelemente einen quantitativen Vergleich der Streuquerschnitte für $\Delta = 0$ und für $\Delta \neq 0$.

Bei hohen Frequenzen stellen wir, außer der Asymptotikrechnung, einen Vergleich zwischen Ramanstreuung an Elektronen und an Oszillationen in Molekülen für $\Delta = 0$ als auch für $\Delta \neq 0$ an.

Wir erhalten auch die Ausdrücke für Querschnitte im Fall von Resonanzstreuung. Damit erklären wir die experimentellen Resultate von /38/, wo ein doppeltes Maximum in der Resonanzstreuung beobachtet wurde.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, benutzen wir in der vorliegenden Untersuchung die Lückenfunktion als Parameter unserer

halbphänomenologischen Theorie, der noch durch Experimente bestimmt werden muß. Dabei hoffen wir, daß man bei einer systematischen Vermessung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe unter Berücksichtigung der vorgelegten Formeln indirekte Informationen über die Attraktivitätsmechanismen erhalten kann. Wir erwarten z.B., daß für den Fall der $\pi - \sigma - \pi$ -Kopplung die Symmetrie der Lückenfunktion Δ mehr von der Struktur des Molekülskeletts abhängig wird als für den Fall kovalenter $\pi - \pi$ -Bindung. Es scheint auch, daß der Beitrag der Paarkorrelationen in einem starken magnetischen Feld in den Fällen $\pi - \sigma - \pi$ einerseits und in den Fällen exzitonischer Kopplung andererseits wesentlich verschieden sein wird.

Ein gewisses Interesse verdient die Möglichkeit, eine resonante Tunnelierung der elektronischen Paare auf die Bedingungen hin zu untersuchen, unter denen man mit Hilfe der paargebildeten Elektronen makroskopische Ströme transportieren kann.

Aber diese Aspekte bleiben zusammen mit Modellrechnungen der einzelnen Attraktivitätsmechanismen in Konkurrenz zur Wigner-Iohansen'schen Abstoßung in Abhängigkeit von der Form des Molekülskeletts noch zu untersuchen.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken: Aromatische Kohlenwasserstoffe, das riecht nach Supraleitung.

A N H A N G

Es ist völlig klar, daß die hier durchgeführte Beschreibung flacher Moleküle mit Paarkorrelationen bis jetzt nur einen Versuch darstellt, auf halbphänomenologische Weise Formeln zu erhalten, die mit dem Experiment vergleichbar sind und unter Umständen gestatten, genauere Informationen über den Anziehungsmechanismus, die Elektronenstruktur und das vibronische Spektrum herauszuziehen, so daß gegebenenfalls eine mikroskopische Beschreibung leichter entwickelt werden kann. Um in dieser Richtung weiterzuforschen, ist es notwendig, eine genauere Theorie der adiabatischen Näherung zu entwickeln, die im Zusammenhang mit einer einheitlichen Streu- und Bindungstheorie gesehen werden muß. Die beiden anschließenden Appendizes A und B enthalten einen Abriß einer solchen umfassenden Theorie, mit der wir hoffen, spezielle Paarkorrelationsmodelle für Moleküle erfolgreich behandeln zu können.

Appendix A

Hamiltonoperator der Elektron-Ionenwechselwirkung und adiabatische Näherung

Seien $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_\kappa, \dots, \vec{r}_i, \dots \vec{r}_N)$ Elektronenkoordinaten; N Zahl der Elektronen; $\vec{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_a, \dots, \vec{R}_M)$ Ionenkoordinaten; M Zahl der Ionen; $\vec{R}^0 = (\vec{R}^0_1, \dots, \vec{R}^0_a, \dots, \vec{R}^0_M)$ Ionengleichgewichtskoordinaten; $\vec{R} = \vec{R}^0 + \vec{q}$; $d\vec{R} = d\vec{q}$.

Der Hamiltonoperator des vollen Systens ist

$$\hat{H} = \hat{T}_j + \sum_{a \neq b} G(\vec{R}_a - \vec{R}_b) + \hat{T}_e + \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_\kappa - \vec{r}_i) + V(\vec{R}, \vec{r}) \qquad \text{(A.}$$

$$\text{mit } \hat{T}_j = -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \vec{\nabla}_a^2 \; ; \; \hat{T}_e = -\sum \frac{\hbar^2}{2m_\kappa} \vec{\nabla}_\kappa^2 \; ;$$

$\sum_{a \neq b} G(\vec{R}_a - \vec{R}_b)$ potentielle Energie aller direkten Ionenwechselwirkungen;

$\sum_{i \neq j} U(\vec{r}_\kappa - \vec{r}_i)$ potentielle Energie aller direkten Elektronenwechselwirkungen;

$V(\vec{R}, \vec{r})$ Elektron-Ionenwechselwirkung .

Das letzte Glied ist ohne Retardierungseffekte geschrieben, weil wir uns im Augenblick nicht für die Zeitabhängigkeit der Elektronen- und Ionenfunktion interessieren, d.h. wir untersuchen hier nur das stationäre Problem. (Im Prinzip kann dieses Glied verallgemeinert werden, so daß Magnet- und Spinwechselwirkungen auch mitberücksichtigt sind, doch ist das nicht das Ziel dieser Arbeit.)

Für den Fall, daß man Probleme ohne Änderung der Ionenkonfigurationen untersucht

$$V(\vec{R},\vec{r}) = V(\vec{R}^0,\vec{r}) + \left.\frac{\partial V(\vec{R},\vec{r})}{\partial \vec{R}}\right|_{\vec{R}=\vec{R}^0} \cdot \vec{q} + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V(\vec{R},\vec{r})}{\partial \vec{R}^2}\right|_{\vec{R}=\vec{R}^0} \cdot \vec{q}^2 + \cdots , \tag{A.2}$$

kann das Elektron-Ionenpotential dargestellt werden in der Form

$$V(\vec{R},\vec{r}) = V(\vec{R}^0,\vec{r}) + v(\vec{q},\vec{r}) , \tag{A.3}$$

wo

$$v(\vec{q},\vec{r}) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell!} \left.\frac{\partial^\ell V(\vec{R},\vec{r})}{\partial \vec{R}^\ell}\right|_{\vec{R}=\vec{R}^0} \cdot \vec{q}^{\,\ell} . \tag{A.4}$$

In diesem Fall bezeichnen wir die Lösungsfunktionen für das Elektronenproblem mit $\psi_m(\vec{q},\vec{r})$, im Falle von Konfigurationsänderung mit $\chi_m(\vec{R},\vec{r})$.

Es sei $\Psi(\vec{R},\vec{r})$ die Gesamtfunktion für unser Elektron-Ionensystem

$$\hat{H}\,\Psi(\vec{R},\vec{r}) = E\,\Psi(\vec{R},\vec{r}) \tag{A.5}$$

In adiabatischer Näherung setzt man für Ψ

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \lambda(\vec{R},\vec{r})\,\phi(\vec{R}) \tag{A.6}$$

und zwar im Fall von Ionenkonfigurationsänderung, dagegen

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \gamma(\vec{q},\vec{r})\,\varphi(\vec{q}) \tag{A.7}$$

im Fall ohne Ionenkonfigurationsänderung.

$\chi_m(\vec{R},\vec{r})$ ist die Lösung des Problems

$$\left(\hat{T}_e + \sum_{\kappa\neq j} U(\vec{r}_\kappa - \vec{r}_j) + V(\vec{R},\vec{r})\right)\lambda_m(\vec{R},\vec{r}) = \mathcal{E}_m(\vec{R})\,\chi_m(\vec{R},\vec{r}) . \tag{A.8}$$

Das Elektronenproblem allein sei gegeben durch

$$\left(\hat{T}_e + \sum_{k\neq j} U(\vec{r}_k - \vec{r}_j)\right) \xi_\mu(\vec{r}) = \mathcal{E}^e_\mu \xi_\mu(\vec{r}) \,. \qquad (A.9$$

Entsprechend ist $\Psi(\vec{q},\vec{r})$ die Lösung von

$$\left(\hat{T}_e + \sum_{k\neq j} U(\vec{r}_k - \vec{r}_j) + V(\vec{R}^0,\vec{r}) + v(\vec{q},\vec{r})\right) \psi_m(\vec{q},\vec{r}) = \mathcal{E}_m(\vec{q})\, \psi_m(\vec{q},\vec{r}) \qquad A.10$$

und das zugehörige reine Elektronenproblem im Gleichgewichtszustand der Ionen sei gegeben durch

$$\left(\hat{T}_e + \sum_{k\neq j} U(\vec{r}_k - \vec{r}_j) + V(\vec{R}^0,\vec{r})\right) \varphi_\mu(\vec{r}) = \mathcal{E}^e_\mu \varphi_\mu(\vec{r}) \,. \qquad (A.1$$

Wir untersuchen hier nur den letzteren Fall.

Wir bezeichnen mit $\hat{H}_e$ und $\hat{H}_j$ die Hamiltonoperatoren

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \sum_{k\neq j} U(\vec{r}_k - \vec{r}_j) + V(\vec{R}^0,\vec{r}) \qquad (A.1$$

und

$$\hat{H}_j = \hat{T}_j + \sum_{a\neq 0} G(\vec{R}_a - \vec{R}_b) \,. \qquad (A.1$$

Lassen wir Operator (A.1) auf (A.7) wirken und berücksichtigen wir (A.10), dann wird

$$\hat{H}\,\Psi_m = \psi_m(\vec{q},\vec{r})\left\{\hat{H}_j + \mathcal{E}_m(\vec{q})\right\}\phi_i^m(\vec{q}) + \hat{H}_{ep}\,\psi_m(\vec{q},\vec{r})\,\phi_i^m(\vec{q}), \qquad (A.1$$

wo

$$\hat{H}_{ep}\,\psi_m(\vec{q},\vec{r})\phi_i^m(\vec{q}) = -\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a}\frac{\partial^2\psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial\vec{q}_a^{\,2}}\,\phi_i^m(\vec{q}) - \sum_a \frac{\hbar^2}{M_a}\frac{\partial\psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial\vec{q}_a}\cdot\frac{\partial\phi_i^m(\vec{q})}{\partial\vec{q}_a} \qquad (A.1$$

Die Matrixelemente für $\hat{H}_{ep}$ sind durch folgende Formel gegeben

$$h_{mn}^{if} = \int \phi_f^{n*}(\vec{q}) \chi_n^*(\vec{q},\vec{r}) \hat{H}_{ep} \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \phi_i^m(\vec{q}) \, d\vec{q} \, d\vec{r} \, . \tag{A.16}$$

Das Elektron-Ionenproblem lautet jetzt in adiabatischer Näherung

$$\left(\hat{H}_e + v(\vec{q},\vec{r})\right) \chi_m(\vec{q},\vec{r}) = \varepsilon_m(\vec{q}) \, \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \, , \tag{A.10'}$$

$$\left(\hat{H}_i + \varepsilon_m(\vec{q})\right) \phi_i^m(\vec{q}) = \varepsilon_i^i \, \phi_i^m(\vec{q}) \, , \tag{A.17}$$

$$\hat{H}_{ep} \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \phi_i^m(\vec{q}) = \left(\varepsilon - \varepsilon_i^i\right) \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \, \phi_i^m(\vec{q}) \tag{A.18}$$

d.h. die Eigenwerte der Elektronenenergie spielen die Rolle einer potentiellen Energie für die Ionen.

Um die Matrixelemente von $\hat{H}_{ep}$ auszurechnen, versuchen wir die erste und zweite Ableitung von $\chi_m(\vec{q},\vec{r})$ aus (A.10') zu ermitteln. Wir schreiben dazu (A.10') in der Form

$$\left(\hat{H}_e - \varepsilon_\mu^e\right) \chi_m(\vec{q},\vec{r}) = \left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right) \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \, , \tag{A.19}$$

wo ε_μ^e definiert ist in (A.11), und $\varepsilon_m(\vec{q}) = \varepsilon_\mu^e + \varepsilon_m^\mu(\vec{q})$. Für $\varepsilon_m^\mu(\vec{q})$ haben wir

$$\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) = \langle \chi_m(\vec{q},\vec{r}) | v(\vec{q},\vec{r}) | \varphi_\mu(\vec{r}) \rangle \Big/ \langle \chi_m(\vec{q},\vec{r}) \, \varphi_\mu(\vec{r}) \rangle \tag{A.20}$$

bzw.

$$\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) = \int \chi_m^*(\vec{q},\vec{r}) \, v(\vec{q},\vec{r}) \, \varphi_\mu(\vec{r}) \, d\vec{r} \Big/ \int \chi_m^*(\vec{q},\vec{r}) \, \varphi_\mu(\vec{r}) \, d\vec{r} \, ,$$

$\varphi_\mu(\vec{r})$ ist Lösung von

$$(\hat{H}_e - \mathcal{E}_\mu^e)\,\varphi_\mu(\vec{r}) = 0 \quad . \tag{A.1}$$

Man kann (A.19) umschreiben auf eine Integralgleichung

$$\psi_m(\vec{q},\vec{r}) - \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}')\left[\mathcal{E}_m^K(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right]\psi_m(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r}' = 0\,, \tag{A.2}$$

wo die Greenfunktion $g_\mu(\vec{r},\vec{r}')$ Lösung von

$$(\hat{H}_e - \mathcal{E}_\mu^e)\,g_\mu(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{A.2}$$

ist. Die Randbedingungen von $g_\mu(\vec{r},\vec{r}')$ sollen den für $\psi_m(\vec{q},\vec{r})$ geforderten Randbedingungen entsprechen.

Wir bezeichnen mit $\hat{K}$ den Integraloperator von (A.21)

$$\psi_m = \hat{K}\,\psi_m \quad . \tag{A.2}$$

Wir betrachten die formale Reihenentwicklung:

$$\psi_m(\vec{q},\vec{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \psi_m^{(k)}(\vec{q},\vec{r})\,, \tag{A.2}$$

wo

$$\psi_m^{(0)}(\vec{q},\vec{r}) \equiv \varphi_\mu(\vec{r})$$

und

$$\psi_m^{(k)} = \hat{K}\,\psi_m^{(k-1)} \quad . \tag{A.2}$$

Differenzieren wir Glied nach Glied, so haben wir

$$\frac{\partial \psi_m^{(0)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = 0\,,$$

$$\frac{\partial \psi_m^{(1)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \frac{\partial}{\partial q_a}\left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right) \varphi_\mu(\vec{r}')\, d\vec{r}' , \tag{A.26}$$

$$\frac{\partial \psi_m^{(k)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = k \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \cdots g_\mu(\vec{r}^{(k-1)},\vec{r}^{(k)}) \frac{\partial\left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right)}{\partial q_a} \left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right) \cdot$$

$$\cdots \left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}^{(k)})\right) \varphi_\mu(\vec{r}^{(k)})\, d\vec{r}' \cdots d\vec{r}^{(k)} .$$

$$\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = \frac{\partial \psi_m^{(1)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} + \cdots + \frac{\partial \psi_m^{(k)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} + \cdots \tag{A.27}$$

und, sammeln wir diese Glieder wieder zusammen zu einer formalen Reihe, dann haben wir

$$\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \frac{\partial}{\partial q_a}\left(\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r})\right) \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' , \tag{A.28}$$

mit

$$\Lambda_m(\vec{q},\vec{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)\, \psi_m^{(k)}(\vec{q},\vec{r}) . \tag{A.29}$$

Mit Berücksichtigung von (A.24), (A.25) wird

$$\Lambda_m = \sum_{k=0}^{\infty} \psi_m^{(k)} + \sum_{k=0}^{\infty} k\, \psi_m^{(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} \psi_m^{(k)} + \hat{K} \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)\, \psi_m^{(k)}$$

$$= \psi_m + \hat{K} \Lambda_m$$

und wir erhalten die folgende inhomogene Integralgleichung für Λ_m:

$$\Lambda_m = \psi_m + \hat{K}\,\Lambda_m \,. \tag{A.30}$$

Es ist

$$\frac{\partial \varepsilon_m^\mu(\vec{q})}{\partial q_a} = \left\langle \frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} \middle| v(\vec{q},\vec{r}) \middle| \varphi_\mu(\vec{r}) \right\rangle + \left\langle \psi_m(\vec{q},\vec{r}) \middle| \frac{\partial v(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} \middle| \varphi_\mu(\vec{r}) \right\rangle \tag{A.31}$$

Setzen wir (A.31) in (A.28) ein, dann finden wir

$$\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} - \int \frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r}'')}{\partial q_a} v(\vec{q},\vec{r}'') \varphi_\mu^*(\vec{r}'')\, d\vec{r}'' \cdot \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' =$$

$$= \left\langle \psi_m(\vec{q},\vec{r}'') \middle| \frac{\partial v(\vec{q},\vec{r}'')}{\partial q_a} \middle| \varphi_\mu(\vec{r}'') \right\rangle \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' - \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \frac{\partial v(\vec{q},\vec{r}')}{\partial q_a} \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' \,. \tag{A.32}$$

Mit folgenden Bezeichnungen

$$v(\vec{q},\vec{r}) \varphi_\mu^*(\vec{r}) = f(\vec{q},\vec{r}) \;;\quad \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' = g(\vec{q},\vec{r}) \;;$$

$$\left\langle \psi_m(\vec{q},\vec{r}'') \middle| \frac{\partial v(\vec{q},\vec{r}'')}{\partial q_a} \middle| \varphi_\mu(\vec{r}'') \right\rangle g(\vec{q},\vec{r}) - \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \frac{\partial v(\vec{q},\vec{r}')}{\partial q_a} \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' = h(\vec{q},\vec{r}) \tag{A.33}$$

wird

$$\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} - g(\vec{q},\vec{r}) \int \frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r}'')}{\partial q_a} f(\vec{q},\vec{r}'')\, d\vec{r}'' = h(\vec{q},\vec{r}) \;; \tag{A.34}$$

Multiplikation mit $f(\vec{q},\vec{r})$ und Integration über $\vec{r}$ führt auf

$$\int \frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} f(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r}\left[1-\int f(\vec{q},\vec{r}')\,g(\vec{q},\vec{r}')\,d\vec{r}'\right] = \int f(\vec{q},\vec{r})\,h(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r} \;; \tag{A.34}$$

$$\int \frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} f(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r} = \frac{\int f(\vec{q},\vec{r})\,h(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r}}{1-\int f(\vec{q},\vec{r})\,g(\vec{q},\vec{r})\,d\vec{r}} = A(\vec{q}) \,.$$

(A.34) in (A.33.a) eingesetzt, gibt

$$\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a} = g(\vec{q},\vec{r})\,A(\vec{q}) + h(\vec{q},\vec{r}) \;; \tag{A.35}$$

und das, zusammen mit den Lösungen der Gleichungen (A.10') und (A.30) erlaubt uns die Berechnung eines der Integrale in den Matrixelementen für den Elektron-Ionen-Hamiltonoperator H_{ep}, nämlich

$$J_{1,mn}(\vec{q}) = \int \psi_n^*(\vec{q},\vec{r})\,\frac{\partial \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a}\,d\vec{r} \,. \tag{A.36}$$

Um das zweite Integral

$$J_{2,mn}(\vec{q}) = \int \psi_n^*(\vec{q},\vec{r})\,\frac{\partial^2 \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a^2}\,d\vec{r} \tag{A.37}$$

auszurechnen, schreiben wir die Ausdrücke für die zweite Ableitung von $\psi_m(\vec{q},\vec{r})$ entsprechend (A.26)

$$\frac{\partial^2 \psi_m^{(0)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a^2} = 0 \,,$$

$$\frac{\partial^2 \psi_m^{(1)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_a^2} = \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}')\,\frac{\partial^2}{\partial q_a^2}\left[\varepsilon_m^\mu(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}')\right]\varphi_\mu(\vec{r}')\,d\vec{r}' \,, \tag{A.38}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_m^{(\kappa)}(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_\alpha^2} = \kappa \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \cdots g_\mu(\vec{r}^{(\kappa-1)},\vec{r}^{(\kappa)}) \frac{\partial^2 \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}')\right]}{\partial q_\alpha^2} \cdot$$

$$\cdot \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}'')\right] \cdots \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}^{(\kappa)})\right] \varphi_\mu(r^{(\kappa)}) d\vec{r}' \cdots d\vec{r}$$

$$+ \kappa(\kappa-1) \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \cdots g_\mu(\vec{r}^{(\kappa-1)},\vec{r}^{(\kappa)}) \frac{\partial \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}')\right]}{\partial q_\alpha} \cdot$$

$$\cdot \frac{\partial \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}'')\right]}{\partial q_\alpha} \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}''')\right] \cdots \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}^{(\kappa)})\right]$$

$$\cdot \varphi_\mu(\vec{r}^{(\kappa)})\, d\vec{r}' \cdots d\vec{r}^{(\kappa)} \,.$$

Fassen wir die einzelnen Glieder wieder zu einer formalen Reihe zusammen, so wird

$$\frac{\partial^2 \psi_m(\vec{q},\vec{r})}{\partial q_\alpha^2} = A_m(\vec{q},\vec{r}) + B_m(\vec{q},\vec{r}) \qquad \text{(A.3}$$

mit $A_m(\vec{q},\vec{r})$ und $B_m(\vec{q},\vec{r})$:

$$A_m(\vec{q},\vec{r}) = \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') \frac{\partial^2 \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}')\right]}{\partial q_\alpha^2} \Lambda_m(\vec{q},\vec{r}')\, d\vec{r}' \,, \qquad \text{(A.4}$$

$\Lambda_m(\vec{q},\vec{r})$ ist gegeben durch Formel (A.29) ;

$$B_m(\vec{q},\vec{r}) = \int g_\mu(\vec{r},\vec{r}') g_\mu(\vec{r}',\vec{r}'') \frac{\partial \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}')\right]}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \left[\varepsilon_m^\kappa(\vec{q}) - v(\vec{q},\vec{r}'')\right]}{\partial q_\alpha} M_m(\vec{q},\vec{r}'') \cdot$$

$$\cdot d\vec{r}'\, d\vec{r}'' \,, \qquad \text{(A.4}$$

wo

$$M_m(\vec{q},\vec{r}) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} (\kappa+2)(\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)}(\vec{q},\vec{r}) \,. \qquad \text{(A.4}$$

Mit Berücksichtigung von (A.25) erhält man

$$\sum_{\kappa=0}^{\infty} (\kappa+2)(\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)} = 2 \sum_{\kappa=0}^{\infty} (\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)} + \sum_{\kappa=0}^{\infty} \kappa(\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)} =$$

$$= 2 \sum_{\kappa=0}^{\infty} (\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)} + \hat{K} \sum_{\kappa=0}^{\infty} (\kappa+2)(\kappa+1)\, \psi_m^{(\kappa)}$$

und zusammen mit (A.29) und (A.42) bekommt man eine inhomogene Integralgleichung für M_{mn} :

$$M_{mn} = 2\Lambda_{mn} + \hat{K} M_{mn} \qquad \text{(A.43)}$$

Sofern man die Inegralgleichungen (A.30) und (A.43) lösen kann (gegebenenfalls näherungsweise), kann man alle Matrixelemente (A.16) ohne explizite Differentiation der Funktionen $\psi_m(\vec{\rho}, \vec{r})$ berechnen.

Bislang wurde eine Verbesserung der adaiabatischen Näherung nur durch störungstheoretische Berücksichtigung der dynamischen Glieder (A.15) betrachtet /40/. Eine allgemeinere Theorie dazu wird im folgenden Appendix B skizziert.

Appendix B

Abriß einer einheitlichen quantenmechanischen Streu- und Bindungstheorie [+)]

B.1. Das Eigenwertproblem in inhomogener Darstellung

Eigenwerte $\{\varepsilon_\mu\}$ und Eigenfunktionen $\{\varphi_\mu\}$ eines quantenmechanischen Problems

$$(\varepsilon - \hat{H}_0)\,\varphi_\varepsilon = 0 \tag{B.1}$$

mit den Randbedingungen $\tilde{f}\left(\varphi_\varepsilon(x_i), \frac{\partial \varphi_\varepsilon}{\partial x_i}, \ldots\right)_{x=x_{Ri}} = 0\,;\ |\varphi_\varepsilon(x)|_{x\to\infty} < \infty$ seien bekannt. Es gelten die Normierung

$$\int \varphi_\mu^*(\vec{r})\,\varphi_\nu(\vec{r})\,d^3\vec{r} = \delta_{\mu\nu}\,, \tag{B.1}$$

und die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_\mu \varphi_\mu^*(\vec{r}')\,\varphi_\mu(\vec{r}) = \delta(\vec{r}-\vec{r}')\,. \tag{B.1}$$

Gesucht werden die Lösungen $\{\Psi_m\}$ und das Eigenwertspektrum $\{E_\ldots$ einer Schrödingergleichung

$$(E - \hat{H})\,\Psi_E = 0\,, \tag{B.1}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{B.1}$$

+) Diese hier für ein Einteilchenproblem skizzierte Ableitung läßt sich unmittelbar auf Vielteilchenprobleme übertragen.

für das entweder die gleichen Randbedingungen oder geeignete andere gelten sollen. Existenz von Orthonormalität und Vollständigkeit werden vorausgesetzt und im folgenden benützt:

$$\int \Psi_m^*(\vec{r})\,\Psi_n(\vec{r})\,d^3\vec{r} = \delta_{mn} \quad , \tag{B.1.6}$$

$$\sum_m \Psi_m^*(\vec{r})\,\Psi_m(\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \, . \tag{B.1.7}$$

Die Greenfunktion $G_E(r,r')$ für das vollständige Problem (B.1.4)

$$(E-\hat{H})\,G_E(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{B.1.8}$$

läßt sich darstellen durch

$$G_E(\vec{r},\vec{r}') = \sum_{E'} \frac{\Psi_{E'}^*(\vec{r}')\,\Psi_{E'}(\vec{r})}{E-E'} \, . \tag{B.1.9}$$

Weiter wollen wir die Lösungen $\{\Psi_E\}$ und die Eigenwerte $\{E\}$ folgendermaßen aufteilen

$$\Psi_E(\vec{r}) = \varphi_E(\vec{r}) + \tilde{\Psi}_E^{\mathcal{E}}(\vec{r}) \quad , \tag{B.1.10}$$

$$E = \mathcal{E} + \Delta_E^{\mathcal{E}} \quad , \tag{B.1.11}$$

wobei $\varphi_\mathcal{E}$ eine beliebige, aber festgehaltene Lösung aus $\{\varphi_m\}$ darstellt. Gegebenenfalls wird später für spezielle Problemstellungen eine Kopplung dergestalt eingeführt, daß

$$\Delta_E^{\mathcal{E}} = E-\mathcal{E} \to 0 \qquad \text{für } V \to 0 \, , \qquad \text{d.h. daß} \tag{B.1.12}$$

die Spektren ineinander übergehen. Mit (B.1.10), (B.1.11) und (B.1.1) kann man (B.1.4) umschreiben in

$$\left(E-\hat{H}_0-\hat{V}\right)\tilde{\Psi}_E^{\mathcal{E}'} = \left(\hat{V}-\Delta_E^{\mathcal{E}'}\right)\varphi_{\mathcal{E}'} \, . \tag{B.1.13}$$

Diese Gleichung gilt nur für Eigenwerte E des Problems (B.1.4), also nur an einem Pol der Greenfunktion (B.1.9). Wir lösen uns von dieser strengen Vorschrift und formulieren das Problem (B.1.13) als ein inhomogenes Differentialgleichungsproblem für einen Parameter λ

$$\left(\lambda - \hat{H}_o - \hat{V}\right)\tilde{\Psi}_\lambda = \left(\hat{V} - \Delta_\lambda^\varepsilon\right)\varphi_\varepsilon \quad , \tag{B.1.}$$

benötigen dann jedoch eine zusätzliche Eigenwertbedingung, die wir durch Forderung der Normierbarkeit (B.1.6) für die aus (B.1.14) durch Umkehrung resultierende Funktion

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi_\varepsilon(\vec{r}) + \int \sum_{E'} \frac{\Psi_{E'}(\vec{r})\,\Psi^*_{E'}(\vec{r}')}{\lambda - E'} \left[\hat{V}(\vec{r}') - \Delta_\lambda^\varepsilon\right] \varphi_\varepsilon(\vec{r}')\, d\vec{r}' \tag{B.1.}$$

erhalten. Multipliziert man (B.1.4) von links mit einer beliebigen, aber festen Eigenfunktion $\varphi_{\varepsilon'}$, dann wird

$$\Delta_E^{\varepsilon'} \langle \varphi_{\varepsilon'} | \Psi_E \rangle = \langle \varphi_{\varepsilon'} | \hat{V} | \Psi_E \rangle \, . \tag{B.1.}$$

Diese Gleichung, die als Nebenbedingung fungiert, signalisiert drei Möglichkeiten:

1.) Für $V \longrightarrow 0$ geht $\Delta_E^{\varepsilon'} \to 0$, (aber $\langle \varphi_{\varepsilon'} | \Psi_E \rangle \neq 0$ bei $V \neq 0$) d.h. E geht gegen ε'. In diesem Fall haben wir den in (B.1.12) erwähnten analytischen Übergang (der, wie später gezeigt wird, im Prinzip auch durch die Störungstheorie beschrieben werden kann).

2.)

$$\langle \varphi_{\varepsilon'} | \Psi_E \rangle \underset{V \neq 0}{\neq 0} \, , \quad \text{aber} \lim_{V \to 0} \langle \varphi_{\varepsilon'} | \Psi_E \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \Delta_E^{\varepsilon'} \neq 0 \tag{B.1.}$$

d.h. wir kommen zu einer anderen Eigenfunktion.

3.)

$$\langle \varphi_{\varepsilon'} | \Psi_E \rangle = 0 \tag{B.1.}$$

in jedem Fall und für alle $\varphi_{\varepsilon'}$. Hier handelt es sich um einen nichtanalytischen Übergang, wie er z.B. auftritt bei einem Phasenübergang vom Typ der Supraleitung (siehe Beispiel B.4).

B.2. Nichtlineare Gleichung für einen Transformationsoperator $\hat{U}$

Wir definieren

$$\Psi_E(\vec{r}) = \int U_E(\vec{r},\vec{r}')\,\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}')\,d\vec{r}',$$
$$\Psi_E^*(\vec{r}) = \int \varphi_{\varepsilon'}^*(\vec{r}')\,U_E^*(\vec{r},\vec{r}')\,d\vec{r}'. \tag{B.2.1}$$

Aus dieser Definition folgt z.B. bei einer Kopplung (B.1.12) für $V \longrightarrow 0$ und $E \longrightarrow \varepsilon'$, daß

$$\lim_{V\to 0} U_E(\vec{r},\vec{r}') \longrightarrow \delta(\vec{r}-\vec{r}'). \tag{B.2.2}$$

Doch wollen wir hier die allgemeinere Formulierung

$$\Psi_E(\vec{r}) = \int U_E(\vec{r},\vec{r}')\,\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}')\,d\vec{r}', \qquad \lim_{V\to 0} E \neq \varepsilon' \tag{B.2.3}$$

nicht ausschließen, sondern besonderes Gewicht darauf legen. Es gilt

$$\int \Psi_{E'}^*(\vec{r})\Psi_E(\vec{r})\,d\vec{r} = \iiint \varphi_{\varepsilon'}^*(\vec{r})\,U_{E'}^*(\vec{r},\vec{r}')\,U_E(\vec{r},\vec{r}'')\,\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}'')\,d\vec{r}\,d\vec{r}'\,d\vec{r}'' = \tag{B.2.4}$$
$$= \delta_{\varepsilon' E}.$$

Erfüllbar ist diese Bedingung durch den Ansatz

$$\int U_{E'}^*(\vec{r},\vec{r}')\,U_E(\vec{r},\vec{r}'')\,d\vec{r} = \delta_{E,E'}\,\delta(\vec{r}'-\vec{r}'') \tag{B.2.5}$$

für alle ε'. Sie ist hinreichend, aber nicht notwendig. In (B.2.4) haben wir darauf geachtet, daß die Ausgangsfunktionen $\varphi_{\varepsilon'}$ in beiden Faktoren die gleichen sind. Setzt man die Definition (B.2.1) in (B.1.15) ein, so erhält man

$$\int U_\lambda(\vec{r},\vec{r}')\,\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}')\,d\vec{r}' = \varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}) + \iiint d\vec{r}'\,d\vec{r}''\,d\vec{r}''' \cdot \tag{B.2.6}$$
$$\cdot \sum_{\varepsilon''} U_{E'}(\vec{r},\vec{r}'')\,\frac{\varphi_{\varepsilon''}(\vec{r}'')\,\varphi_{\varepsilon''}^*(\vec{r}''')}{\lambda - E'}\,U_{E'}(\vec{r}',\vec{r}''')\left[\hat{V}(\vec{r}') - \Delta_\lambda^{\varepsilon''}\right]\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}').$$

Für den Eigenwertfall $\lambda = E$ erhält man daraus eine hinreichende Bedingung für den Transformationsoperator in Form einer impliziten nichtlinearen Gleichung:

$$U_E(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') + [V(\vec{r}') - \Delta_E^{\varepsilon'}] \sum_{E'} \iint U_{E'}(\vec{r},\vec{r}'') \frac{\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}'')\,\varphi_{\varepsilon'}^*(\vec{r}''')}{E-E'} U_{E'}^*(\vec{r}',\vec{r}''') \cdot \\ \cdot d\vec{r}''\,d\vec{r}'''. \qquad \text{(B.2.}$$

Zusammen mit (B.1.16) kann diese Gleichung als Bestimmungsgleichung für die Berechnung des Transformationsoperators $U_E^{\varepsilon'}$ gelten.

$\hat{U}$ ist in der Streutheorie als unitärer Operator bekannt, mit dessen Hilfe die S-Matrix berechnet werden kann. Unter diesen Gesichtspunkten kann man (B.2.1) mit (B.2.7) als inelastische Streutheorie charakterisieren, was im folgenden Paragraphen noch näher beleuchtet wird.

B.3. Dysongleichung als Näherung

Man kann eine Differentialgleichung für den Transformationsoperator $U_E^{\varepsilon'}(r,r')$ angeben. Dazu geht man aus von (B.1.8) und (B.2.1) und berücksichtigt, daß $\varphi_{\varepsilon'}$ Lösung von (B.1.1) sein muß.

$$(E - \hat{H}_0 - \hat{V})\varphi_E = (E - \hat{H}_0 - \hat{V}) \int U_E(\vec{r},\vec{r}')\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}')\,d\vec{r}' = \\ = \int \delta(\vec{r}-\vec{r}')(\varepsilon' - \hat{H}_0)\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}')\,d\vec{r}' = 0. \qquad \text{(B.3.}$$

Aus (B.3.1) liest man ab, daß

$$\left[E - \hat{H}_0(\vec{r}) - \hat{V}(\vec{r})\right] U_E(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}')\left[\varepsilon' - \hat{H}_0(\vec{r}')\right] \qquad \text{(B.3.}$$

als Differentialgleichung für die Bestimmung von $U_E^{\varepsilon'}$ benützt werden kann. Diese zunächst nur für Eigenwerte E und ε' gültige Gleichung verallgemeinern wir auf beliebige Parameter E und ε'

und können dann bei Berücksichtigung von

$$\left[\varepsilon' - \hat{H}_o(\vec{r}')\right] G^o_{\varepsilon'}(\vec{r}', \vec{r}'') = \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \qquad \text{(B.3.3)}$$

durch Multiplikation von (B.3.2) mit $G^o_{\varepsilon'}(r', r'')$ und Integration über $\vec{r}'$ eine Beziehung zwischen Transformationsoperator und Greenfunktion herleiten.

$$\left[E - \hat{H}_o(\vec{r}) - \hat{V}(\vec{r})\right] \int U^{\dagger}_{E}(\vec{r}, \vec{r}') G^o_{\varepsilon'}(\vec{r}', \vec{r}'') d\vec{r}' = \delta(\vec{r} - \vec{r}''). \qquad \text{(B.3.4)}$$

Daraus folgt, daß

$$\int U_E(\vec{r}, \vec{r}') G^o_{\varepsilon'}(\vec{r}', \vec{r}'') d\vec{r}' = G_E(\vec{r}, \vec{r}''). \qquad \text{(B.3.5)}$$

Schreibt man andererseits die Gleichung (B.1.15) in der Form

$$\int U_E(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}') d\vec{r}' = \varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}) + \int G_\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}') \left[V(\vec{r}') - \Delta^{\varepsilon'}_E\right] \varphi_{\varepsilon'}(\vec{r}') d\vec{r}', \qquad \text{(B.3.6)}$$

extrahiert daraus

$$U_\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \left[V(\vec{r}') - \Delta^{\varepsilon'}_E\right] G_E(\vec{r}, \vec{r}'); \qquad \text{(B.3.7)}$$

und multipliziert (B.3.6) mit $G^o_{\varepsilon'}(r' r'')$, so erhält man mit (B.3.5) eine verallgemeinerte Dysongleichung

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = G^o_\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}') + \int G_E(\vec{r}, \vec{r}'') \left[V(\vec{r}'') - \Delta^{\varepsilon}_E\right] G^o_\varepsilon(\vec{r}'', \vec{r}') d\vec{r}'' \qquad \text{(B.3.8)}$$

Nur im Fall von Streuproblemen, bei denen ungestörtes und gestörtes Spektrum zusammenfallen, gilt bekanntlich Umformung (B.3.1). Für (B.3.8) muß also notwendig

$$\{\varepsilon\} = \{E\}; \qquad \text{(B.3.9)}$$

und mit der zusätzlichen Annahme, daß ε mit E korreliert wird, in diesem Fall also direkt

$$\varepsilon = E \qquad \text{(B.3.10)}$$

wird, verschwindet Δ_E^ε und wir erhalten die bekannte Dysongleichung. (B.3.7) ist für die Ableitung der Dysongleichung ein zwar hinreichender Zusammenhang zwischen Transformationsoperator, aber nicht die allgemeinste Möglichkeit, so daß (B.3.7) in der Form

$$U_\varepsilon(\vec{r},\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') + \left[V(\vec{r}') - \Delta_E^\varepsilon\right] \int U_\varepsilon(\vec{r},\vec{r}'') G_\varepsilon^0(\vec{r}'',\vec{r}')\, d\vec{r}'' \qquad \text{(B.3.1}$$

als Integralgleichung für U_E^ε sicher nicht die ganze Lösungsmannigfaltigkeit der Gleichung (B.2.7) enthält. Doch fehlen noch dementsprechende Untersuchungen.

B.4. Beispiele für kleines Potential V(r)

In diesem Fall sollte bei analytischer Abhängigkeit von V eine Lösung existieren, die auch mit dem Ergebnis einfacher Störungsrechnung übereinstimmt. Im Fall nichtanalytischer Abhängigkeit der Lösung müßte sich dies auch schon bei kleinem V abzeichnen. Beide Möglichkeiten sollen an einem einfachen Beispiel demonstriert werden.

Setzt man (B.2.7) in sich selbst ein, so entsteht eine komplizierte iterierte Gleichung, in der wir alle Glieder, die V(r) und $\Delta_E^{\varepsilon'}$ in höherer als erster Ordnung enthalten, vernachlässigen wollen. Es entsteht ein Ausdruck, den man auch erhalten würde, wenn man für $U_E^{\varepsilon'}$ die primitive Näherung

$$U_{\varepsilon'}(\vec{r},\vec{r}') \simeq \delta(\vec{r}-\vec{r}') \qquad \text{(B.4.1}$$

auf der rechten Seite von (B.2.7) benutzen würde:

$$U_\varepsilon(\vec{r},\vec{r}') \simeq \delta(\vec{r}-\vec{r}') + \left[V(\vec{r}') - \Delta_E^{\varepsilon'}\right] \sum_{E'} \frac{\varphi_{\varepsilon'}(\vec{r})\,\varphi_{\varepsilon'}^*(\vec{r}')}{E-E'} \,. \qquad \text{(B.4.2}$$

Setzt man dies in (B.2.1) ein, so erhält man für die Verbesserung der Zustandsfunktion

$$|\Psi_E\rangle = |\varphi_\varepsilon\rangle + \sum_{E'} |\varphi_{\varepsilon'}\rangle \frac{\langle\varphi_{\varepsilon'}|V - \Delta_E^{\varepsilon'}|\varphi_\varepsilon\rangle}{E - E'} \quad . \tag{B.4.3}$$

Von links mit $|\varphi_{\varepsilon''}\rangle$ multipliziert gibt

$$\langle\varphi_{\varepsilon''}|\Psi_E\rangle - \delta_{\varepsilon'',\varepsilon} = \sum_{E'} \frac{\langle\varphi_{\varepsilon''}|V - \Delta_E^{\varepsilon''}|\varphi_\varepsilon\rangle}{E - E'} \quad . \tag{B.4.4}$$

(B.4.3) in (B.1.16) eingesetzt führt dagegen auf

$$\Delta_E^{\varepsilon''}\langle\varphi_{\varepsilon''}|\Psi_E\rangle = \langle\varphi_{\varepsilon''}|\hat{V}|\varphi_\varepsilon\rangle + \sum_{E'} \frac{\langle\varphi_{\varepsilon''}|\hat{V}|\varphi_{\varepsilon'}\rangle\langle\varphi_{\varepsilon'}|\hat{V} - \Delta_E^{\varepsilon'}|\varphi_\varepsilon\rangle}{E - E'} \quad . \tag{B.4.5}$$

Für die Elimination der Summe in (B.4.5) kann man (B.4.4) heranziehen. Für $\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon''$ erhält man

$$\Delta_E^{\varepsilon}\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_E\rangle = \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle + \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle\left(\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_E\rangle - 1\right) \tag{B.4.6}$$

oder

$$\Delta_E^{\varepsilon}\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_E\rangle = \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_E\rangle. \tag{B.4.7}$$

Fall A: Im Fall A der analytischen Abhängigkeit ist stets $\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_E\rangle \neq 0$, d.h. wir bekommen die Spektrumsänderung

$$\Delta_E^{\varepsilon} = \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle \tag{B.4.8}$$

Es handelt sich also um eine reine Verschiebung des Energiespektrums $\{\varepsilon\}$. Für die Verbesserung der Wellenfunktion berücksichtigen wir die Kopplung zwischen ε und E gemäß (B.1.12):

$$|\Psi_m\rangle = |\varphi_m\rangle + \sum_n \frac{|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|V - \Delta_{\varepsilon_m}^{\varepsilon_m}|\varphi_m\rangle}{E_m - E_n} \tag{B.4.9}$$

bzw. mit (B.4.8)

$$|\Psi_m\rangle = |\varphi_m\rangle + \sum_{n\neq m} |\varphi_n\rangle \frac{\langle\varphi_n|V|\varphi_m\rangle}{E_m - E_n} \quad . \qquad \text{(B.4.1}$$

Das entspricht der Brillouin-Wignerschen Störungsrechnung erster Ordnung /41/. Höhere Näherungen sind jedoch nicht mehr identisch mit den entsprechenden Ordnungen dieser Störungsrechnung.

Fall B: Dieser Fall ist charakterisiert durch die Orthogonalität

$$\langle\varphi_\varepsilon|\Psi_\varepsilon\rangle = 0 \qquad \text{(B.4.1}$$

Mit (B.4.3) wird daraus

$$0 = \langle\varphi_\varepsilon|\varphi_\varepsilon\rangle + \sum_{\varepsilon'} \frac{\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_{\varepsilon'}\rangle\langle\varphi_{\varepsilon'}|V - \Delta_\varepsilon^{\varepsilon'}|\varphi_\varepsilon\rangle}{E - E'} \quad ;$$

(B.4.1

$$0 = 1 + \langle\varphi_\varepsilon|V - \Delta_E^\varepsilon|\varphi_\varepsilon\rangle \sum_{\varepsilon'} \frac{1}{E - E'} \quad .$$

(Eine Korrespondenz der Zustände $|\varphi_\varepsilon\rangle$ und $|\Psi_\varepsilon\rangle$ besteht hier nicht Daraus ergibt sich eine transzendente Gleichung für E

$$\frac{1}{E - \varepsilon - \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle} = \sum_{\varepsilon'} \frac{1}{E - E'} \quad . \qquad \text{(B.4.1}$$

Als Modell (vergleiche auch /42/, Kap. IV, § 11) nehmen wir nun an, daß sich aus jeder Linie eines Linienspektrums des ungestörten Falles nach Einschaltung der Störung ein Band diskreter Linien entwickelt bzw. im Grenzfall ein kontinuierliches Band. Befinden wir uns mit der Energie E in der Umgebung eines speziellen Bandes $E_n^{(i)}$, so i die Bandnummer sein soll, dann wird aus (B.4.13)

$$\frac{1}{E - \varepsilon - \langle\varphi_\varepsilon|V|\varphi_\varepsilon\rangle} = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{E - E_n^{(i)}} + f(E) \quad . \qquad \text{(B.4.1}$$

Unter der Annahme, daß die Beiträge der restlichen Bänder in $f(E)$ zusammengefaßt klein ausfallen und gegen den ersten Term auf der rechten Seite von (B.4.14) vernachlässigt werden dürfen, bekommen wir die in Abb. 1 gezeichneten Verhältnisse. Dabei ist $[-\delta, \delta]$ die Begrenzung des Bandes, entscheidend sind die Wurzeln E_o und $\tilde{E}_o$, die Bindungszustände darstellen. (Aus der Zeichnung heraus ist klar, daß für E innerhalb des Bandes nur Streulösungen entstehen.)

Wir nehmen weiter an, daß wir ein sehr dichtes Band mit neuen Werten E_i um den Ausgangswert ε_i herum haben und, der Einfachheit halber, daß die Zustandsdichte $\rho_E = dE/dn$ praktisch konstant ausfällt. Dann wird näherungsweise

$$\sum_{n=1}^{N} \frac{1}{E - E_n^{(i)}} \to \int \frac{dn}{E - E_n^{(i)}} = \frac{1}{\rho_E} \int_{\varepsilon_i - \delta}^{\varepsilon_i + \delta} \frac{dE'}{E - E'} = \frac{1}{\rho_E} \ln \left| \frac{E - \varepsilon_i + \delta}{E - \varepsilon_i - \delta} \right| . \qquad \text{(B.4.15)}$$

Damit bekommen wir für (B.4.14)

$$\frac{\Delta_E^{\varepsilon_i} + \delta}{\Delta_E^{\varepsilon_i} - \delta} = \exp \frac{\rho_E}{\Delta_E^{\varepsilon_i} - v_\varepsilon} \qquad \text{(B.4.16)}$$

wo

$$v_\varepsilon = \langle \varphi_\varepsilon | V | \varphi_\varepsilon \rangle . \qquad \text{(B.4.17)}$$

Lösungen dieser Gleichung für $\Delta_E^{\varepsilon_i}$ sind aus Abb. 2 ersichtlich. Für die entstehende Energielücke $\Delta = |\Delta_{E_o}^{\varepsilon_i} + \delta|$ kann man eine Abschätzung machen, wenn man die negative Wurzel von $\Delta_{E_o}^{\varepsilon_i}$ betrachtet und annimmt, daß Δ klein gegen die Bandbreite ausfällt. Es ist dann

$$\frac{\Delta}{\Delta - 2\delta} \approx \frac{\Delta}{-2\delta} \qquad \text{(B.4.18)}$$

und aus (B.4.16) erhalten wir

$$\Delta \approx 2\delta e^{\frac{\rho_E}{\Delta - \delta - v_\varepsilon}} \approx 2\delta e^{-\frac{\rho_E}{\delta + v_\varepsilon}} . \qquad \text{(B.4.19)}$$

Die Begrenzung des Spektrums δ ist eine Funktion des zugeschalteten Potentials, denn für $\vartheta_\varepsilon \to 0$ zieht sich das Band auf den Wert ε_i zusammen. In erster Näherung können wir also

$$\delta = c|\vartheta_\varepsilon| \tag{B.4.20}$$

ansetzen, und da für Bindungsprobleme ϑ_ε negativ ist, kann man schreiben

$$\Delta_E^\varepsilon \approx -c|\vartheta_\varepsilon|\left[1 + 2\, e^{-\frac{\varrho_E}{(c-1)|\vartheta_\varepsilon|}}\right] . \tag{B.4.21}$$

Hier erkennt man unmittelbar die nichtanalytische Abhängigkeit der Energieänderung Δ_E^ε von der Störung ϑ_ε .

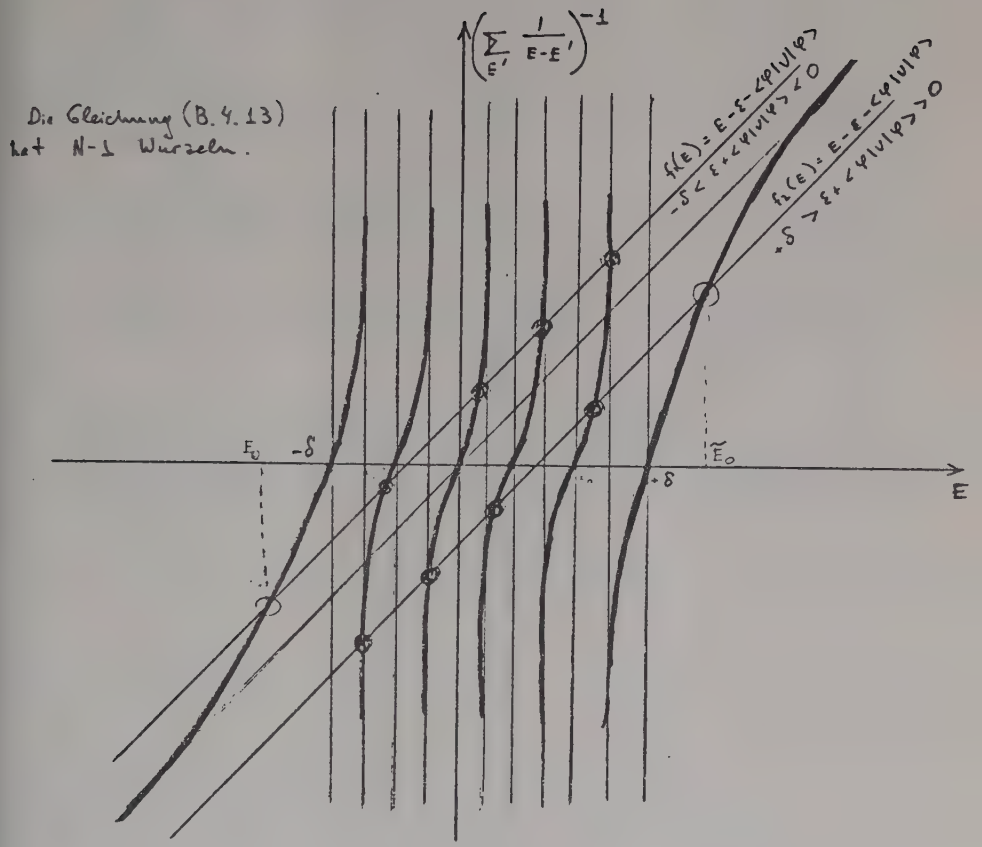

Die Gleichung (B.4.13)
hat N-1 Wurzeln.
$\left(\sum_{\varepsilon'} \frac{1}{E-\varepsilon'}\right)^{-1}$
$f(\varepsilon) = E - \varepsilon - \langle\varphi|v|\varphi\rangle$
$-\delta < \varepsilon + \langle\varphi|v|\varphi\rangle < 0$
$f_1(\varepsilon) = E - \varepsilon - \langle\varphi|v|\varphi\rangle$
$+\delta > \varepsilon + \langle\varphi|v|\varphi\rangle > 0$
E_0
$-\delta$
$+\delta$
$\tilde{E}_0$
E

Abbildung 1

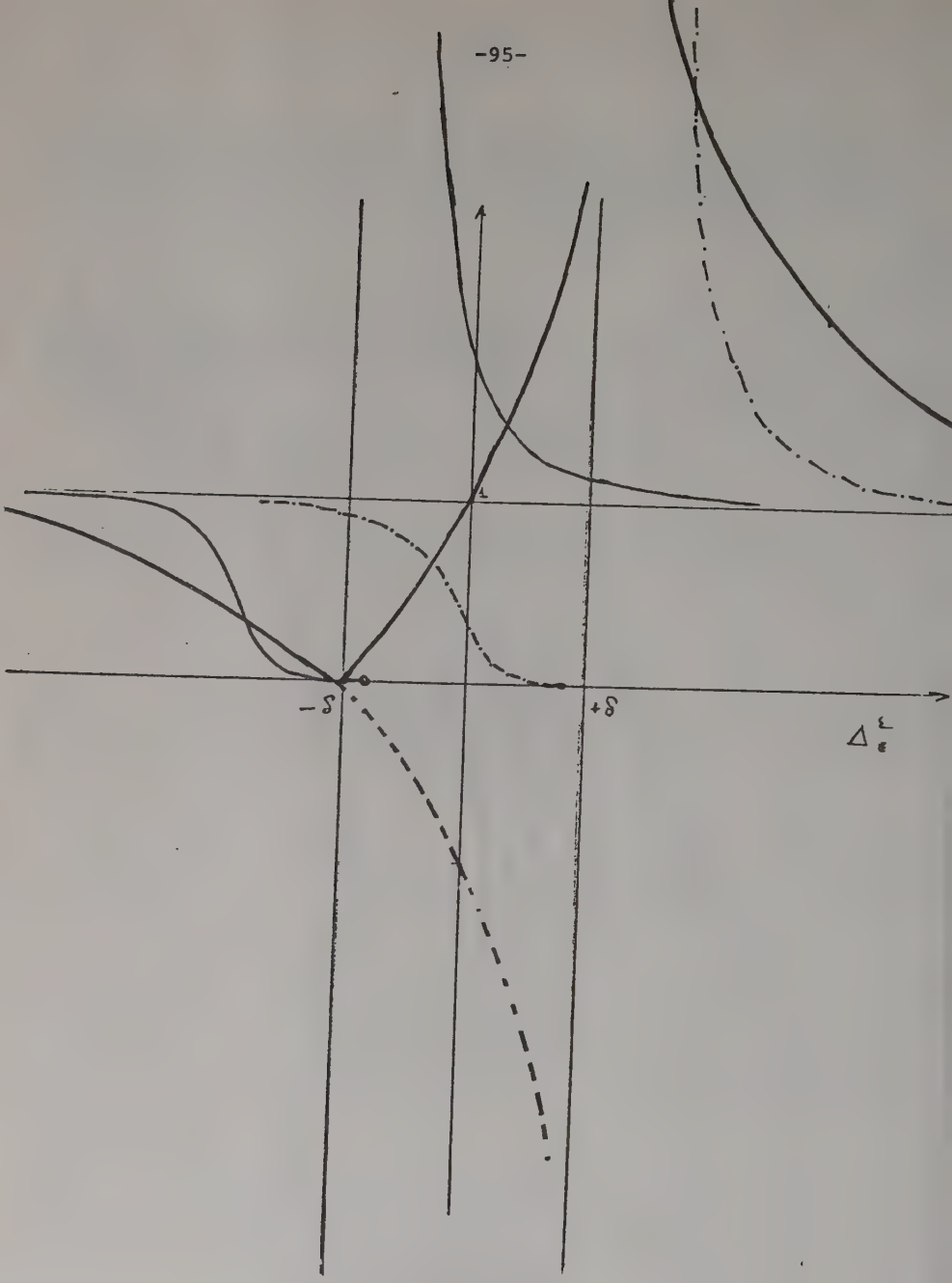


Abbildung 2

Literatur

/1/ E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, 1952

/2/ G. Hoijtink, P. Zandstra: Molec. Phys. 3, 371 (1960)

/3/ V. A. Mashenkov, S. N. Solov'jov, G. D. Jegorova: Zhurnal Prikladnoj Spektroskopii 5, 202 (1966)

/4/ V. Z. Kresin: Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 61, 989 (1971); Soviet Physics JETP 34, 527 (1972)

/5/ L. D. Landau, E. M. Lifshitz: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. III: Quantenmechanik, Akademie, Berlin, 1966

/6/ E. V. Shpol'skij: Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 71, 215 (1960)

/7/ A. B. Migdal: Theory of Finite Fermi Systems and Applications to Atomic Nuclei (Interscience Monographs and Texts in Physics and Astronomy, Vol. 19), New York, Wiley & Sons, 1967

/8/ B. T. Gejlikman: Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 88, 327 (1966)

/9/ B. R. Henry, W. Sibrand: J. Chem. Phys. 51, 2396 (1969)

/10/ L. V. Iogansen: Optics and Spectroskopy 34, 246 (1973)

/11/ E. Wigner: Trans. Farad. Soc. 34, 678 (1938)

/12/ L. V. Iogansen: Zhurnal Fizicheskoj Khimii 45, 1803 (1971)

/13/ T. A. Carlson, C. P. Anderson: Chem. Phys. Lett. 10, 561 (1971)

/14/ L. V. Iogansen: Zhurnal Prikladnoj Spectroskopii 13, 927 (1970)

/15/ M. J. Hubin-Franskin, J. E. Collin: Int. J. Mass. Spectr., Ion Phys. 5, 163 (1970)

/16/ P. B. Merkel, W. H. Hamill: J. Chem. Phys. 55, 1409 (1971)

/17/ M. E. Akopjan, F. I. Vilesov, M. S. Komarov, V. P. Pavlenko, V. K. Potapov, A. M. Shereshevskij: Khimia Vysokikh Energij 3, 483 (1969)

/18/ G. Placzek: Handbuch der Radiologie, E. Marx - Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934, Vol. VI, Teil 2

/19/ A. C. Albrecht: J. Chem. Phys. 34, 1476 (1961)

/20/ N. N. Bogolubov, D. N. Zubarev, Ju. A. Cerkovnikov: Doklady Akademii Nauk. SSSR 117, 788 (1957)

/21/ N. N. Bogolubov: Nuovo Cimento 7, 794 (1958)

/22/ S. T. Belyaev: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 31, 2 (1959)

/23/ L. D. Landau, E. M. Lifschitz: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. IVa: Relativistische Quantentheorie (von W. B. Berestetzki, E. M. Lifschitz, L. P. Pitajewski), Akademie Verlag, Berlin 1970

/24/ A. S. Davydow: Quantum Mechanics, Pergamon, Oxford, 1965

/25/ J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids, University Press, Cambridge, 1972

/26/ Ta-You Wu, Takashi Ohmura: Quantum Theory of Scattering, Prentice-Hall, New York, 1962

/27/ J. R. Schrieffer: Theory of Superconductivity, W. A. Benjamin Inc. Publ., New York-Amsterdam, 1964

/28/ J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer: Phys. Rev. 108, 1175 (1957

/29/ P. Anderson: Phys. Rev. 112, 1900 (1959)

/30/ D. A. Kirznitz, E. G. Maximov and D. I. Khomskij: J. Low. Temp. Phys. 10, 79 (1973)

/31/ G. M. Eliashberg: Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 38, 966 (1960), 39, 1437 (1960); Soviet Physics JETP 11, 696 (1960), 12, 1000 (1961)

/32/ J. M. Lifshic, M. Ja. Azbel', M. I. Kaganov: Elektronische Theorie der Metalle (Russ.), Nauka, Moskau, 1971

/33/ V. L. Pokrovskij: Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 40, 143, 898 (1961); Soviet Physics JETP 13, 100, 628 (1961)

/34/ L. P. Gor'kov and T. K. Melik-Barkhudarov: Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 45, 1493 (1963); Soviet Physics JETP 18, 1031 (1964)

/35/ A. B. Migdal: Qualitative Methods in Quantum Theory (Frontiers in Physics: A Lecture Note and Reprint Series, Vol. 48, Eds: Pines, David), Reading, Massachusetts, W. A. Benjamin Inc. 1977

/36/ N. N. Bogoljubov, V. V. Tolmachev. D. V. Shirkov: Eine neue Methode in der Supraleitungstheorie (Russ.), Nauka, Moskau 1958. Siehe in: N. N. Bogoliubov (ed.): The Theory of Superconductivity, Gordon and Breach, New York 1962

/37/ N. N. Bogoljubov: Zur Frage des Modell-Hamiltonians in der Supraleitungstheorie (Russ.), Preprint O I Ja I P-511, Dubna 1960; zitiert nach N. N. Bogoljubov: Ausgewählte Werke in drei Bänden, Bd. III, Naukova Dumka, Kiew 1971

/38/ T. M. Ivanova, L. A. Yanovskaya and P. P. Shorygin: Optics and Spectroskopy 35, 152 (1973)

/39/ J. A. Koningstein: Optics and Spectroscopy 35, 152 (1973)

J. A. Koningstein: Introduction to the Theory of the Raman Effect, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1972

/40/ H. Stumpf: Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961

/41/ J. M. Ziman: Elements of Advanced Quantum Theory, University Press, Cambridge, 1969

/42/ A. I. Baz', Ja. J. Zel'dovich, A. M. Perelomov: Streuung, Reaktionen und Zerfälle in nichtrelativistischer Quantenmechanik (Russ.), Nauka, Moskau, 1971

Danksagung

Hiermit danke ich Frau Brigitte Varchmin für ihre nette Schreibhilfe.

Ich möchte Herrn Elmar Kannenberg für seine hilfreiche Orientierung über die chemischen Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe freundlich danken.

Herrn Dr. Helmut Waldmann danke ich für seine freundliche Beihilfe und seine Ratschläge.

Herrn Dr. Gerhard Baumann danke ich sehr herzlich für seine aufmerksame und kritische Mühe beim Korrekturlesen dieser Dissertation und für seine ständige Hilfsbereitschaft.

Bei Herrn Prof. Dr. Heinz Mitter möchte ich mich auf das wärmste für seinen Segen und für seine vertrauensvollen Diskussionen bedanken.

Meinem verehrten Doktorvater, Prof. Dr. Friedrich Wahl, möchte ich meinen tiefsten, innigen Dank für seine unermüdliche Sorge, die sich aus den Wurzeln seines Herzens nährt, aussprechen.

Unserer Sekretärin, Frau Regine Adler, danke ich auf das allerherzlichste für die mühsame und eilige Geburtshilfe bei dieser Dissertation.

Meinen tiefbegründeten Dank möchte ich meiner Ehefrau, Dr. Hella Schapiro, erweisen, die geduldig die ganze Last, die mit dem Verfassen einer Doktorarbeit verbunden ist, auf ihren Schultern trug.

Lebenslauf

21.04.1944	Geboren in Moskau als Sohn des Prof. Dr. oec. Izrail Schapiro und seiner Ehefrau Berta, geborene Schatz
1951 - 1961	Mittelschule Nr. 661 des Baumannbezirks der Stadt Moskau
1961 - 1968	Studium der Physik an der Staatlichen Lomonosovuniversität in Moskau
28.06.1968	Diplom; Diplomarbeit am Lehrstuhl für Quantentheorie (Prof. M.A. Leontovitsch) bei E.A. Schapoval: "Über die Randbedingungen der GINSBURG-LANDAU-Gleichung bei unreinem Supraleiter"
1968 - 1970	Ingenieur am Institut Seltener Metalle (GIRED MET) in Moskau
1971 - 1972	Ingenieur am Institut für Erdphysik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR (IFZ ANSSSR)
14.10.1971	Mündliche Doktorprüfungen in Theoretischer und Mathematischer Physik
1972 - 1974	Aspirant (Doktorand) am Staatlichen Moskauer Pädagogischen Ferninstitut, Lehrstuhl für Physik
10.12.1975	Übersiedlung in die Bundesrepublik Deutschland nach Tübingen
ab Oktober 1976	Doktorand bei Prof. Dr. F. Wahl; wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen
Juli 1978	Abschluß der Doktorarbeit

Von 1965 bis 1971 verheiratet mit Antonina Rumynina. Am 10.10.1966 Geburt der Tochter Olga-Ursula. Seit 18.01.1975 verheiratet mit Dr. Hella Schapiro, geborene Gaumnitz. Am 19.2.1975 Geburt des Sohnes Genrich Maria Salomon. Am 6.3.1976 ist mein Vater verstorben.

Mein Physiklehrer war N. V. Paschkov†

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren

in Moskau: J. V. Guljajev; K. V. Tschernyschov; A. V. Astachov;
V. I. Grigorev; V. D. Krivtschenkov; Ju. Ja. Gurevitsch
G. V. Rjazanov; E. A. Schapoval; M. A. Leontovitsch;
I. M. Lifshitz; M. Ja. Azbel; V. L. Ginsburg;
S. V. Fomin† ; S. A. Janovskaja† ;

in Tübingen: F. Wahl